E 1446
FF
8 000000 153548

CHIMINFORM DATA S.A.

Iulie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (7) - 1996
ISSN 0034 - 7752

# REVISTA DE CHIMIE

7 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

## JOINT VENTURES :

**OLTGROUP S.R.L.: PVC granule** pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

iulie 1996
vol. 47, pag. 611 - 714
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (7) 611 - 714 (1996)
ISSN 0034-7752

7

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)


| | | |
|---|---|---|
| S. ŞERBAN, N.D. TOTIR, G. AIVĂNESE şi ELISABETA BÂLBÂIE | 615-619 | Studiul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei cu ajutorul unor perechi de electrozi metalici |
| G. DUCA şi MARIA GONŢA | 620-630 | Cinetica proceselor de oxidoreducere a polifenolilor naturali |
| P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREŞAN şi R. VÂLCEANU | 631-635 | Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. III.Sinteza β-(dialcoxifosfinil) propionitrilului |
| H. PAVEN | 636-641 | Interacţiuni de cuplaj şi reguli de selecţie morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică lineară. I.Cuplaje fundamentale |
| N. SUTIMAN şi G. NIAC | 642-648 | Contribuţii privind influenţa temperaturii şi timpului de contact între faze la absorbţia $NO_2$ în apă |
| A. ALOMAN | 649-654 | Substanţele pure în ştiinţă şi tehnologie |
| V. STANCIU şi DOINA ŞTEFĂNESCU | 655-661 | Producerea azotului din aer prin adsorbţie la presiune oscilantă (PSA) |
| VIORICA PRASCHIVESCU, A. DUCA şi G. IONESCU | 662-665 | Transportori de oxigen cu cobalt (II) I. Stabilitate şi reversibilitate |
| ILEANA LUJERU şi ELENA POPA | 666-670 | Analiza procesului de calcinare a unui amestec de hidroxi-carbonaţi de cupru, zinc şi aluminiu într-un cuptor rotativ |
| G. SZEKELY şi ILEANA VASILESCU | 671-680 | Aplicaţii ale unor sisteme expert în diverse domenii ale industriei chimice |
| C. FĂLTICEANU | 681-690 | Cercetări asupra eficacităţii şi tribologiei etanşărilor cu contact mobil cu garnituri moi. Implicaţii ale comportamentului reologic al materialului garniturii asupra eficacităţii etanşării cu contact mobil |
| ILEANA DONOIU şi LUDMILA ŢURCANU | 691-696 | Determinarea saponinelor triterpenice din Hedera helix şi produse bioactive |
| SULTANA CIOLAC, M.V. POPA şi LIANA KANER | 697-700 | Rezistenţa la coroziune a unor oţeluri inoxidabile în tetraclorura de titan |
| C. ŢURCANU şi G. IVAN | 701-704 | Aplicarea regimului de verificări: Concluzii ale exerciţiului de declaraţii şi ale inspecţiilor experimentale în industrie |
| | | SCURTE COMUNICĂRI |
| C. ZĂINESCU | 705-707 | Valuri cicloidale în lichide puţin adânci |

• Biotehnologie 708 • Cronică 635, 680, 700 •

# CONTENTS

S. ŞERBAN, N.D. TOTIR, G. AIVĂNESE, ELISABETA BÂLBÂIE
A Study on N-Cyclohexyl(2-Benzothiazolyl)Sulphenamide Synthesis, Using Some Metallic Electrode Pairs 615

G. DUCA, MARIA GONŢA
Natural Polyphenols Oxydoreduction Process Kinetics 620

P. PETROV, F.I. VLAD, S. MURESAN, R. VĂLCEANU
Organophosphoric Compounds Including β-Cyanethyl-Type Structural Elements. III. β-(Dialcoxyphosphenyl) Propionitrile Synthesis 631

H. PAVEN
Coupling Interactions and Morphological Selection Rules in Solid Binary Composites Having Lineary Viscoelastic Behaviour. I. Fundamental Couplings 636

N. SUTIMAN, G. NIAC
Some Contribution to the Influence the Temperature and Contact Time Between the Phases Have in $NO_2$ Adsorption in Water 642

A. ALOMAN
Pure Substances in Science and Technology 649

V. STANCIU, DOINA ŞTEFĂNESCU
Nitrogen Production from Air by Pressure Swing Adsorption (PSA) 655

VIORICA PRASCHIVESCU, A. DUCA, G. IONESCU
Oxygen Carriers Including Cobalt (II). I. Stability and Reversibility 662

ILEANA LUJERU, ELENA POPA
Calcination Process Analysis for a Copper-Zinc-Aluminium Hydrocarbonates Mixture in a Rotary Oven 666

G. SZEKELY, ILEANA VASILESCU
Expert System Applications in Various Fields of the Chemical Industry 671

C. FĂLTICEANU
Research upon the Efficiency and Friction of the Mobile Contact Seals Provided with New Gaskets. Implications of the Gasket Material Rheologic Behaviour upon the Mobile Contact Seal Efficiency 681

ILEANA DONOIU, LUDMILA ŢURCANU
Triterpenoid Saponines Determination in Hedera Helix and Bioactive Products 691

SULTANA CIOLAC, M.V. POPA, LIANA KANER
Corrosion Resistance pf Some Stainless Steels in Titanium Tetrachloride 697

C. ŢURCANU, G. IVAN
Checking Regime Application: Conclusions of the Experimental Inspections in the Industry 701

SHORT COMMUNICATIONS
C.ZĂINESCU
Cycloidal Waves in Shallow Liquids 705

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

S. ŞERBAN, N.D. TOTIR,G. AIVĂNESE, ELISABETA BÂLBÂIE
Étude de la synthèse du N-cyclohexylbenzothiazilsulfénamide à l'aide de paires d'électrodes métalliques 615

G. DUCA, MARIA GONŢA
Cinétique de processus d'oxydoréduction des polyphénols naturels 620

P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VĂLCEANU
Composés organophosphoriques à éléments structurals de type β-cyanoéthyle.
III. Synthèse du β-(dialquoxyphosphinyle)propionitryle 631

H. PAVEN
Interactions de couplage et règles de sélection morphorhéologiques dans les composites binaires solides à comportement viscoélastique linéaire. I. Couplages principals 636

N. SUTIMAN, G. NIAC
Contributions en ce qui concerne l'influence de la température et du temps de contact entre phases pendant l'absorbtion de $NO_2$ dans l'eau 642

A. ALOMAN
Substances pures dans la science et la technologie 649
V. STANCIU, DOINA ŞTEFĂNESCU
Fabrication d'azote qui se trouvent dans l'air par absorbtion à pression oscilante (PSA) 655
VIORICA PRASCHIVESCU, A. DUCA, G. IONESCU
Transporteurs d'oxygène à cobalt (II). Stabilité et réversibilité 662
ILEANA LUJERU, ELENA POPA
Analyse du processus de calcinage d'une mixtures de hydroxycarbonates de Cu, Zn et Al dans un four rotatif 666
G. SZEKELY, ILEANA VASILESCU
Applications des systèmes expert dans différents domains de l'industrie chimique 671
C. FĂLTICEANU
Études concernant l'eficacité et la tribologie des étanchements à contact mobile à garnitures nouvelles. Implications du comportement rhéologique du materiau de la garniture sur l'eficacité de l'étachement à contact mobil 681
ILEANA DONOIU, LUDMILA ŢURCANU
Détermination des saponines triterpèniques provenant de "Hedera Helix" et produits bioactives 691
SULTANA CIOLAC, M.V. POPA, LIANA KANER
Résistance à la corrosion des aciers inox dans le tétrachlorure de titane 697
C. ŢURCANU, G. IVAN
Application du régime de vérifications. Conclusions de l'exercice de déclarations et inspections expérimentales dans l'industrie 701
BREVES COMMUNICATIONS
C.ZĂINESCU
Vagues cycloïdales dans les liquides peu profonds 705

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

S. ŞERBAN, N.D. TOTIR,G. AIVĂNESE, ELISABETA BÂLBÂIE
Studie zur Synthese von N-zyklohexilbenzothiazilsulfenamid mittels einiger Paare Metallelktroden 615
G. DUCA, MARIA GONŢA
Kinetik der Oxydations-Reduktionsprozesse von naturellen Polyphenolen 620
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MURESAN, R. VĂLCEANU
Organophosphorische Verbindungen mit β-zyanäthylartigen Strukturelementen. III. Synthese von β-(Dialkoxiphosphinil)propionitril 631
H. PAVEN
Kopplungsinteraktionen und morphorheologische Auswahlregeln in festen Zweikomponentenverbunden mit liniarem viskoelastischem Verhalten. I. Grundlegende Kopplungen 636
N. SUTIMAN, G. NIAC
Beiträge hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und der Phasenkontaktzeit zur $NO_2$-Aufnahme ins Wasser 642
A. ALOMAN
Reinste Substanzen in Wissenschaft und Technologie 649
V. STANCIU, DOINA ŞTEFĂNESCU
Herstellung von Stickstoff aus Luft durch Absorption bei schwankendem Druck (PSA) 655
VIORICA PRASCHIVESCU, A. DUCA, G. IONESCU
Sauerstoffördernde Stoffe mit Kobalt (II). I. Stabilität und Reversibilität 662
ILEANA LUJERU, ELENA POPA
Analyse des Kalzinationsvorgangs eines Gemisches aus Hydroxikarbonaten von Kupfer, Zink und Aluminium in einem Drehofen 666
G. SZEKELY, ILEANA VASILESCU
Anwendungen von Expertensystemen auf verschiedenen Gebieten der chemischen Industrie 671
C. FĂLTICEANU
Untersuchungen über die Effektivität und Tribologie der Abdichtungen beweglichen Kontakts mit neuen Dichtungen. Nachwirkungen des rheologischen Verhaltens des Dichtungsmaterials auf die Effektivität der Abdichtung beweglichen Kontakts 681

ILEANA DONOIU, LUDMILA ŢURCANU
Bestimmung der triterpenischen Saponine aus Hedera Helix und bioaktiven Produkten 691
SULTANA CIOLAC, M.V. POPA, LIANA KANER
Korrosionsbeständigkeit von rostfreien Stählen im Titantetrachlorid 697
G. ŢURCANU
Anwendung des Pruefsystems: Ergebnisse der Deklarationsuebungen und der Untersuchunginspektionen in der Industrie 701
KURZE MITTEILUNGEN
C. ZĂINESCU
Zykloidenwellen in Flachflüssigkeiten 705

**Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

С.ШЕРБАН, Н. ТОТИР, Г. АИВЭНЕСЕ, ЕЛИСАБЕТА БЫЛБЫЕ
Изучение синтеза N-циклогексилбензтиазилсульфенамида с помощью нескольких пар металлических электродов 615
Г. ДУКА, МАРИЯ ГОНЦА
Цинетика окислительно-восстановительных процессов для натуральных полифенолов 620
П. ПЕТРОВ, Ф. ВЛАД, С. МУРЕШАН, Р. ВЫЛЧЕАНУ
Органофосфорные соединения с структуральными элементами типа β-цианоэтила. III. Синтез β-(диалкоксифосфинил)пропионтрила 631
Х. ПАВЕН
Взаимодействия сцепления и морфореологические правила отбора в твёрдых бинарных композитах с линейным вискоэластияеских поведением. I. Основные сцепления 636
Н. СУТИМАН, Г. НИАК
Вклады относительно влияния температуры и времени замыкания контактов между фазами при адсорбции $NO_2$ в воде 642
А. АЛОМАН
Чистые вещества в науке и в технологии 649
В. СТАНЧЬЮ, ДОЙНА ШТЕФЭНЕСКУ
Производство азота из воздуха путём адсорбции при колебательном давлении (PSA) 655
ВИОРИКА ПАРАСКИВЕСКУ, А. ДУКА, Г. ИОНЕСКУ
Транспортёры кислорода с кобальтом (II). I. Стабильность и обратимость 662
ИЛЕАНА ЛУЖЕРУ, ЕЛЕНА ПОПА
Анализ процесса кальцинации смеси гидроксикаобонатов Cu, Zn и Al в барабанной печи 666
Г. ШЕКЕЛИ, ИЛЕАНА ВАСИЛЕСКУ
Накладки некоторых систем-эксперт в разных областях зимической промышленности 671
Г. ФЭЛТИЧЕАНУ
Исследования относительно эффективности и трибологии уплотнений с подвижным контактом с новыми гарнитурами. Последствия реологического поведения материала гарнитуры на эффективности уплотнения с подвижным контактом 681
ИЛЕАНА ДОНОЮ, ЛЮДМИЛА ЦУРКАНУ
Определение тритерпеновых сапонинов из "Hedera Helix" и биоактивные продукты 691
СУЛЬТАНА ЧЙОЛАК, М. ПОПА, ЛИЯНА КАНЕР
Корозионная стойкость нескольких нержавеющих сталей в тетрахлористом титана 697
К. ЦУРКАНУ, Г. ИВАН
Применение режима проверки. Выводы упражнения заявлений и экспериментальных инспектирований в промышленности 701
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
К. ЗЭЙНЕСКУ
Циклойдные волны в малоглубоких жидкостях 705

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

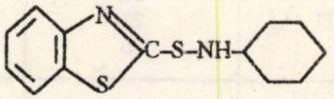
SEVER ŞERBAN
NICOLAE D. TOTIR
GHEORGHE AIVĂNESE
ELISABETA BÂLBÂIE

# Studiul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei cu ajutorul unor perechi de electrozi metalici

C.Z.: 541.13:547.427.1

*The redox potential variation during the synthesis of N-ciclohexyl-(2-benzothiazoyl) sulphenamide by oxidative coupling of 2-mercaptobenzothiazole sodium salt, cyclohexylamine and sodium hypoclorite solution, as oxidizing agent, has been investigated with different metallic electrodes: Mo/Ti, Ag/Ti, W/Ti, Zr/Ti, Ta/Ti, Ag/Pt, W/Pt, Zr/Pt, Ta/Pt, Ta/Zr, W/Zr, Ag/Zr. The suitable electrodes for the proper quantity of oxidizing agent adition have been established.*

Sinteza N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei (CBS), cu formula:




se realizează prin condensarea oxidativă a 2-mercaptobenztiazolului sau a unei sări a acestuia cu ciclohexilamină, agenţii de oxidare folosiţi fiind: soluţie apoasă de hipoclorit de sodiu, halogeni sau apă oxigenată. În literatura de specialitate sunt descrise câteva posibile mecanisme de reacţie [1,2].

Unele procedee utilizează pentru controlul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei metode de analiză fizico-chimice; potenţiometrie, polarografie [3-8]. Metodele care urmăresc potenţialul redox utilizează ca electrozi de referinţă electrozi cunoscuţi, ca de exemplu electrodul de calomel.

În cazul utilizării electrodului de calomel saturat ca electrod de referinţă, comportarea acestuia este influenţată de mediul de reacţie necesitând curăţiri, regenerări, înlocuiri, utilizarea unor sisteme de protecţie în condiţiile de exploatare din cauza rezistenţei mecanice reduse.

În scopul înlocuirii electrodului de calomel saturat s-a studiat variaţia potenţialului redox pe parcursul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei în prezenţa unor cupluri de electrozi metalici.

## Partea experimentală

Într-un balon cu 5 gâturi, prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare, cuplu de electrozi Pt/ESC şi un cuplu de electrozi metalici, se introduc soluţia apoasă a sării de sodiu 2-mercaptobenztiazolului (concentraţie 90-120 g/l, 0,3 moli) şi ciclohexilamina (concentraţie 99%, 0,33 moli); apoi se adiţionează treptat o soluţie de acid sulfuric 20% până la *p*H 8,5-9. Masa de reacţie se omogenizează prin agitare timp de 15-30 min şi se încălzeşte cu o calotă electrică până la temperatura de 45°C. În continuare se adiţionează treptat în timp de 1,5-2 h soluţia apoasă a hipocloritului de sodiu. Pe tot parcursul adiţiei hipocloritului de sodiu are loc variaţia potenţialului de oxidoreducere, variaţie care a fost urmărită concomitent cu electrozi Pt/ESC şi cu câte un cuplu de electrozi metalici.

Toate substanţele folosite au fost de puritate tehnică. S-a utilizat 2-mercaptobenztiazolat de sodiu soluţie apoasă cu concentraţia de 90-120 g/l; concentraţia sării de sodiu a 2-mercaptobenztiazolului a fost determinată gravimetric, respectiv prin precipitarea 2-mercaptobenztiazolului cu acid clorhidric, urmată de filtrarea precipitatului pe creuzet filtrant G4, spălarea până la îndepărtarea ionilor $Cl^-$ şi uscarea în etuvă la 105°C. Puritatea 2-mercaptobenztiazolului a fost determinată prin titrare prin metoda iodometrică.

Ing. SEVER ŞERBAN, chim. GHEORGHE AIVĂNESE şi ing. ELISABETA BÂLBÂIE, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti; dr. chim. NICOLAE D. TOTIR, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti

Ciclohexilamina folosită a fost de puritate 99%, determinată gaz-cromatografic.

Hipocloritul de sodiu utilizat a fost de puritate tehnică cu un conținut de 100-125 g/l clor activ, determinat prin metoda iodometrică.

Soluția de acid sulfuric 20% a fost preparată în laborator din acid sulfuric concentrat tehnic.

**Rezultate și discuții**

Variația potențialului redox a fost urmărită cu două milivoltmetre digitale și cu două cupluri de electrozi, respectiv Pt/ESC și cuplu de electrozi metalici. Cuplul de electrozi Pt/ESC a fost folosit ca referință, deoarece cu acesta se înregistrează o diferență de potențial de 50-60 mV în condițiile dozării optime a agentului oxidant hipoclorit de sodiu.

În tabelul 1 sunt prezentate datele experimentale obținute la testarea diferitelor cupluri de electrozi metalici comparativ cu electrozii Pt/ESC și caracteristicile produsului final CBS în cazul experimentărilor pentru care s-a utilizat cantitatea optimă de agent oxidant.

**Tabelul 1**

| Nr. crt. | Diferența de potențial la Pt/ESC, mV | Cuplul de electrozi metalici, Me/Me' | Diferența de potențial la Me/Me', mV | Caracteristici CBS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Randament, % | p.t., °C | Insolubile, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 50<br>60<br>100 | Mo/Ti | 20<br>28<br>36 | exces de NaOCl | | |
| 2 | 50<br>60<br>100 | Mo/Ti | 20<br>26<br>54 | exces de NaOCl | | |
| 3 | 50<br>60<br>100 | Ag/Ti | 52<br>52<br>56 | exces de NaOCl | | |
| 4 | 50<br>60<br>100 | Ag/Ti | 34<br>42<br>50 | exces de NaOCl | | |
| 5 | 50<br>60<br>100 | Ag/Ti | 125<br>125<br>155 | exces de NaOCl | | |
| 6 | 50<br>60 | Ag/Ti | 68<br>68 | 88 | 94 | 0,95 |
| 7 | 50<br>60<br>100 | Ag/Ti | 35<br>35<br>45 | exces de NaOCl | | |
| 8 | 50<br>60<br>100 | Ag/Ti | 30<br>35<br>40 | exces de NaOCl | | |
| 9 | 50<br>60<br>100 | W/Ti | 10<br>10<br>10 | exces de NaOCl | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 50<br>60<br>100 | Zr/Ti | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |
| 11 | 50<br>60<br>100 | Ta/Ti | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |
| 12 | 50<br>60<br>100 | Ag/Pt | 70<br>75<br>120 | 88 | 95 | 1,02 |
| 13 | 50<br>60 | Ag/Pt | 105<br>130 | 90 | 96 | 0,90 |
| 14 | 50<br>60 | Ag/Pt | 95<br>125 | 92 | 96 | 0,89 |
| 15 | 50<br>60 | Ag/Pt | 130<br>134 | 83 | 90 | 2,60 |
| 16 | 50<br>60<br>100 | Ag/Pt | 68<br>90<br>140 | exces de NaOCl | | |
| 17 | 50<br>60 | Ag/Pt | 65<br>70 | 88 | 95 | 0,25 |
| 18 | 50<br>60<br>100 | W/Pt | 8<br>12<br>15 | exces de NaOCl | | |
| 19 | 50<br>60<br>100 | Zr/Pt | 28<br>30<br>30 | exces de NaOCl | | |
| 20 | 50<br>60<br>100 | Ta/Pt | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |
| 21 | 50<br>60<br>100 | Ta/Zr | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |
| 22 | 50<br>60<br>100 | W/Zr | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |
| 23 | 50<br>60<br>100 | Ag/Zr | -<br>-<br>- | exces de NaOCl | | |

Pentru urmărirea variației potențialului redox pe parcursul sintezei N-ciclohexilbenztiazil-sulfenamidei s-au testat următoarele cupluri de electrozi metalici: Mo/Ti, Ag/Ti, W/Ti, Zr/Ti, Ta/Ti, Ag/Pt, W/Pt, Zr/Pt, Ta/Pt, Ta/Zr, W/Zr, Ag/Zr. Dintre cuplurile de electrozi metalici, testate experimental, sunt adecvate pentru dozarea agentului oxidant hipoclorit de sodiu, în condițiile de reacție descrise, cuplurile Ag/Ti și Ag/Pt, pentru care s-au înregistrat variații ale potențialului redox de minim 50 mV.

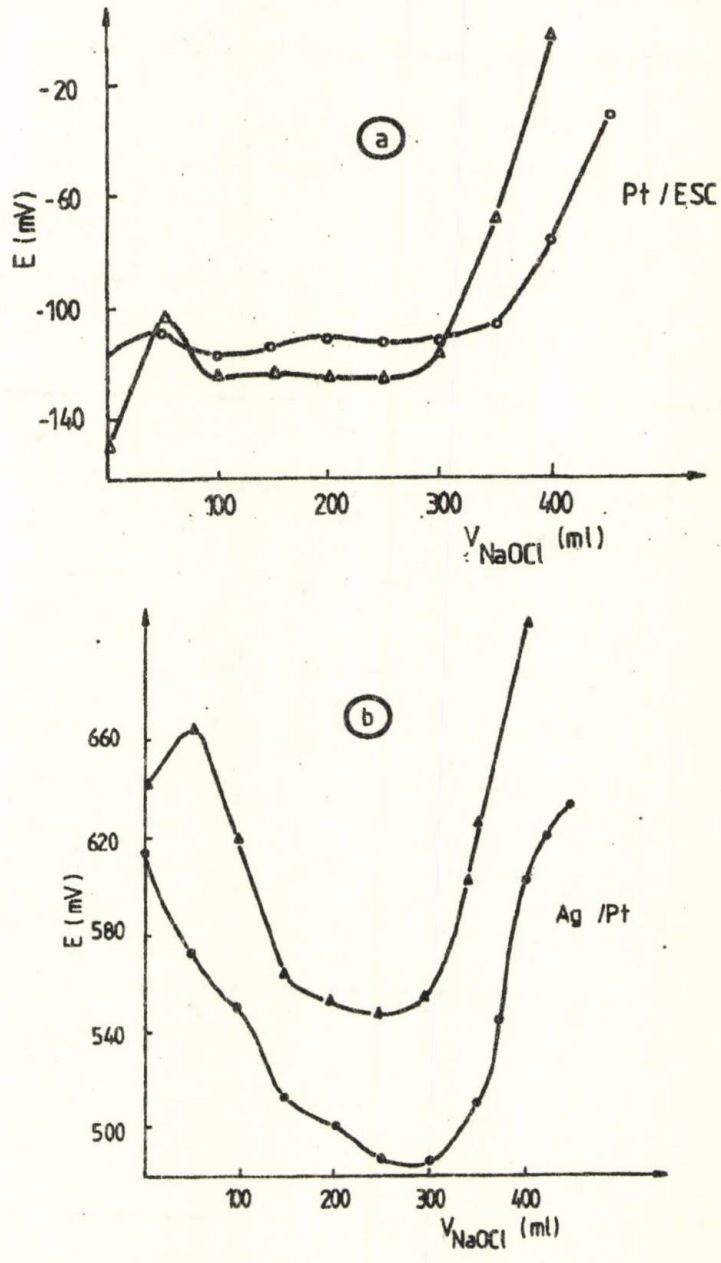



Fig. 1. Variația potențialului redox în funcție de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probelor: 15) *a* - o Pt/ESC; *b* - • Ag/Pt; 16) *a* - Δ Pt/ESC; *b* - ▲ Ag/Pt

Cuplul de electrozi Ag/Pt prezintă salt de potențial la adiția hipocloritului de sodiu, concomitent cu cuplul de electrozi de referință Pt/ESC, după cum se observă din figurile 1 și 2.

Cuplul de electrozi Ag/Ti prezintă un salt de potențial la adiția unei cantități de hipoclorit de sodiu mai mare decât cantitatea optimă determinată cu cuplul de electrozi Pt/ESC, după cum se observă din figura 3.

După cum rezultă din tabelul 1 și din figurile 1-3, în cazul folosirii pentru sinteză a unor materii prime de puritate tehnică, valorile potențialului redox nu sunt reproductibile, probabil datorită variației în timp a concentrației sării de sodiu a 2-mercaptobenztiazolului. În aceste condiții, cele mai bune rezultate pentru stabilirea cantității optime de hipoclorit de sodiu necesară reacției de cuplare oxidativă au fost obținute folosindu-se electrozii Ag/Pt. Conform experimentărilor efectuate s-a stabilit că variația de potențial pentru electrozii Ag/Pt este de 65-80 mV. Astfel, prin reacția de condensare oxidativă dintre sarea de sodiu a 2-mercaptobenztiazolului și ciclohexilamină s-a obținut N-ciclohexil-2-benztiazil sulfenamidă cu randament și caracteristici fizico-chimice corespunzătoare.

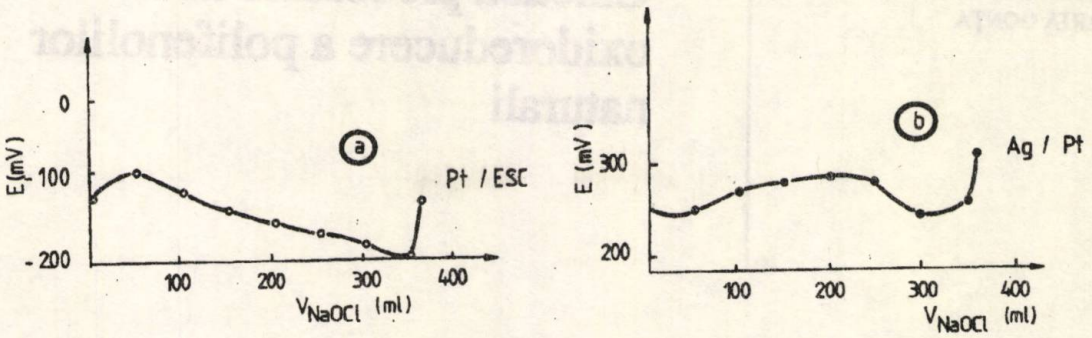



Fig. 2. Variația potențialului redox în funcție de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 17) *a* - o Pt/ESC; *b* - • Ag/Pt

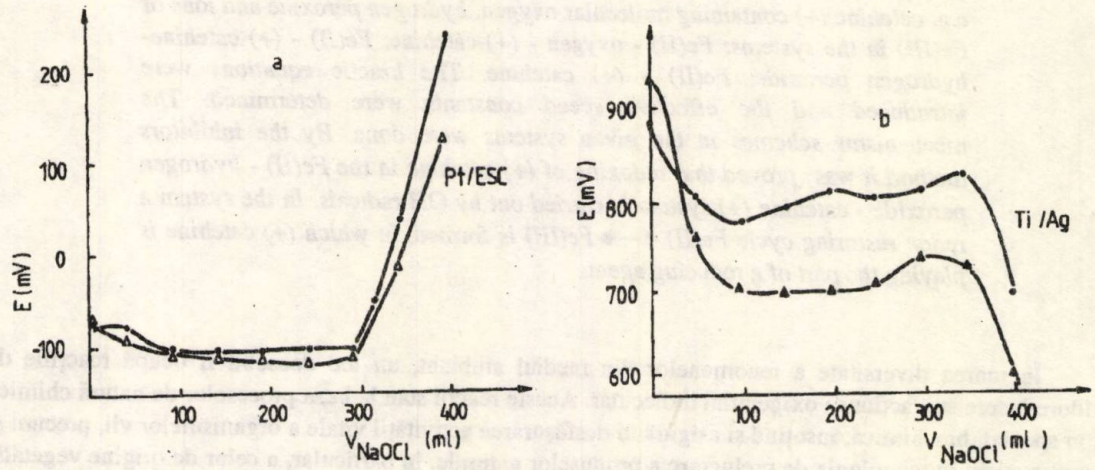



Fig. 3. Variația potențialului redox în funcție de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probelor 7) *a* -o Pt/ESC; *b* - • Ti/Ag; 8) *a* - Δ Pt/ESC; *b* - ▲ Ti/Ag

## Concluzii

Pentru urmărirea variației potențialului redox pe parcursul sintezei N-ciclohexil-2-benztiazil sulfenamidei, în condițiile de reacție descrise, au fost testate experimental mai multe cupluri de electrozi metalici. Dintre acestea sunt adecvate pentru dozarea agentului oxidant hipoclorit de sodiu cuplurile de electrozi Ag/Ti și Ag/Pt pentru care s-au înregistrat variații ale potențialului redox de minim 50 mV în momentul adiției cantității optime de agent oxidant.

## Bibliografie

1. BANKS, E.J. și WIESEMAN, J., J. Appl. Chem., **18**, nr. 9, 1968, p. 262
2. CARR, E.L. și YOUNG, K.C., J. Org. Chem., **14**, nr. 92, 1949, p. 189
3. *** Brevet RO, nr. 104477
4. *** Brevet RSC, nr. 113004
5. *** Brevet SUA, nr. 305590
6. *** Brevet Anglia, nr. 1106577
7. *** Brevet Germania, nr. 1900133
8. *** Brevet URSS, nr. 961561

Intrat în redacție: 15.V.1995

GHEORGHE DUCA
MARIA GONŢA

# Cinetica proceselor de oxidoreducere a polifenolilor naturali

C.Z.: 541.128.12

*The kinetics and mechanism of catalytic redoxing for the natural polyphenols, e.g. catehine (+) containing molecular oxygen, hydrogen peroxide and ions of Fe(III) in the systems: Fe(II) - oxygen - (+)-catehine; Fe(II) - (+) catehine-hydrogen peroxide; Fe(II) - (+) catehine. The kinetic equations were introduced and the effective speed constants were determined. The mechanisms schemes in the given systems were done. By the inhibitors method it was proved that redoxing of (+) catehine in the Fe(II) - hydrogen peroxide - catehine (+) system is carried out by OH radicals. In the system a redox restoring cycle Fe(II) ⟷ Fe(III) is formed, in which (+) catehine is playing the part of a reducing agent.*

În marea diversitate a fenomenelor din mediul ambiant, un loc deosebit îl ocupă reacţiile de oxidoreducere sub acţiunea oxigenului molecular. Aceste reacţii stau la baza proceselor de natură chimică şi, în special, biochimică, însoţind şi asigurând desfăşurarea activităţii vitale a organismelor vii, precum şi anumite stadii în tehnologia de prelucrare a produselor naturale, în particular, a celor de origine vegetală. În domeniul valorificării producţiei viticole, cum ar fi, de exemplu, fabricarea vinurilor şi a sucurilor, cunoaşterea mecanismelor de oxidare catalitică a polifenolilor, în calitate de componenţi principali ai strugurilor ca materie primă, ar putea facilita elaborarea unor metode de prevenire a alterării, ce ar permite garantarea stabilităţii lor durabile.

În această ordine de idei studierea mecanismului de oxidare catalitică cu oxigen molecular a polifenolilor naturali, inclusiv a substanţelor tanante condensate, conţinând derivaţi ai catehinelor, prezintă un interes atât teoretic, cât şi practic.

Pentru a elucida şi a soluţiona problemele menţionate, inerente unor sisteme atât de complexe şi variabile cum se prezintă vinurile şi sucurile, a fost considerată necesară efectuarea unor cercetări privind cinetica proceselor de oxidare a polifenolilor în sisteme model, utilizându-se acţiunea catalitică a ionilor de fier şi ţinându-se cont de faptul că în sistemele naturale respective conţinutul acestuia atinge $10^{-5}$ mol/l.

**Oxidarea catalitică a (+) catehinei cu oxigenul molecular**

Studierea procesului de oxidare catalitică a (+) catehinei ($H_5Cth$) cu oxigen molecular în prezenţa ionilor de Fe(II) a arătat că viteza de oxidare a (+) catehinei este neînsemnată ($W_{H5Cth} = 10^{-5}$ mol/l s). În acelaşi timp desfăşurarea reacţiei este condiţionată de o concentraţie înaltă a ionilor de Fe(II), aceasta ajungând la $10^{-4}$-$10^{-3}$ mol/l. Relaţiile dintre viteza de oxidare a (+) catehinei şi concentraţia ionilor de Fe(II), stabilite cu titlu experimental, sunt prezentate în figura 1, curba *1*. În urma analizei datelor experimentale reprezentate în figura 2 s-a constatat că viteza de oxidare catalitică cu $O_2$ a $H_5Cth$, în funcţie de concentraţia acesteia, trece prin maximum (curba *1*) şi depinde doar într-o măsură neglijabilă de concentraţia ionilor de hidrogen din sistem (curba *2*).

Prof. dr. chim. GHEORGHE DUCA, Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi; chim. MARIA GONŢA, Academia de Ştiinţe a Republicii Moldova

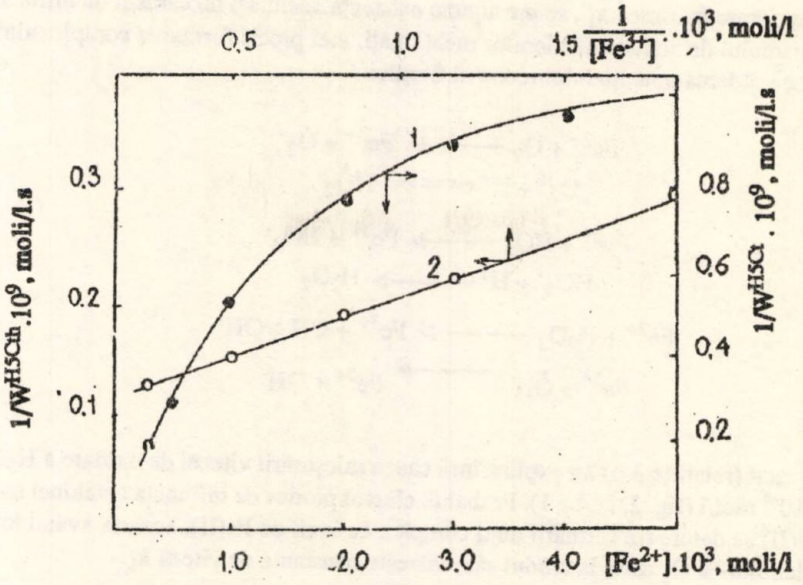



Fig. 1. Dependența vitezei de oxidare a $H_5Cth$ cu oxigen de:
*1* - $[Fe^{2+}]_0$; *2* - anamorfoza W: $[Fe^{2+}]$; $[H_5Cth]_0 = 3.10^{-4}$ mol/l, *p*H 3,0, $P_{O2} = 1$ atm

Cercetările efectuate în sisteme-model pentru limite de concentrații reduse, au evidențiat relațiile de proporționalitate directă dintre viteza de oxidare a catehinei și concentrația ionilor de Fe(II), cea a catehinei și a oxigenului molecular conform ecuației:

$$W^{H_5Cth} = \frac{d[H_5Cth]}{dt} = x'_1 [Fe^{2+}] [H_5Cth] [O_2]$$

unde $x'_1 = 70$ mol . $l^{-1}$ . $s^{-1}$.

Studiile întreprinse până în prezent având ca obiectiv oxidarea catalitică a polifenolilor cu $O_2$, nu sunt în măsură să clarifice mecanismul acestor reacții. Totuși, datele cuprinse în literatura respectivă privind autooxidarea Fe(II) cu $O_2$ atât în prezența liganzilor [1-4], cât și în absența acestora [5], precum și rezultatele cercetărilor efectuate de autori permit intuirea modalității de desfășurare a acestui mecanism.

În lucrarea [5] viteza de autooxidare a $Fe^{2+}$ cu $O_2$ este redată prin expresia:

$$W^{Fe^{2+}} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = x'_2 [Fe^{2+}]^2 [O_2]$$

unde $x'_2 = (3,5 \pm 0,3) . 10^{-3}$ mol . $l^{-1}$

Mecanismul procesului de autooxidare este următorul:

$$Fe^{2+} + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (FeO_2)^{2+} \qquad (1)$$

$$k \approx 10^{-10}, \text{mol}^{-1}$$

$$(FeO_2)^{2+} + Fe^{2+} \xrightarrow[2H^+]{k_2} 2Fe^{3+} + H_2O_2 \qquad (2)$$

$$k_2 \approx 10^{-6}, \text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}$$

Concomitent, autorii lucrării [6] admit eventualitatea unei interacțiuni a complexului $(FeO_2)^{2+}$ cu un alt ion de Fe(II) conform mecanismului intrasferic, acesta soldându-se cu formarea unui complex intermediar binuclear $(FeO_2 . Fe)^{4+}$. Este cunoscut faptul că procesul de autooxidare a Fe(II) în sistemul $Fe^{2+}$ -$O_2$-L depinde în mare măsură de natura ligandului. În cazul când în calitate de liganzi acționează perclorați, cloruri, sulfați ș.a., procesul decurge cu o viteză mai redusă ($x = 20$ $M^{-1}$ . $s^{-1}$ [9-11]) în comparație cu cea determinată de prezența unor anioni de complexare cum sunt anionii de tartrat [4], EDTA [1-3] ș.a.

Luând în considerare mărimea $x_1'$, se presupune existența aceluiași mecanism de influență a $H_5Cth$ ca și în cazul mecanismului de acțiune a anionilor menționați, mai precis formarea complexului cu Fe(III) în urma căruia are loc scăderea potențialului redox al fierului:

$$Fe^{2+} + O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + \dot{O}_2^- \quad (3)$$
$$O_2^+ + H^+ \rightleftharpoons H\dot{O}_2^-$$

$$Fe^{2+} + HO_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (4)$$
$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + \dot{O}H + OH^- \quad (5)$$

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (6)$$

Mecanismul citat (relațiile 3-6) nu explică însă cauza micșorării vitezei de oxidare a $H_5Cth$ în cazul când $[H_5Cth] > 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l (fig. 2, curba 1). Probabil, efectul produs de influența catehinei asupra vitezei de autooxidare a Fe(II) se datorează formării unui complex cu ionii de Fe(II), aceasta având loc înainte de interacțiunea complexului cu $O_2$ care, la rândul său, mărește constanta de viteză $k_1$.

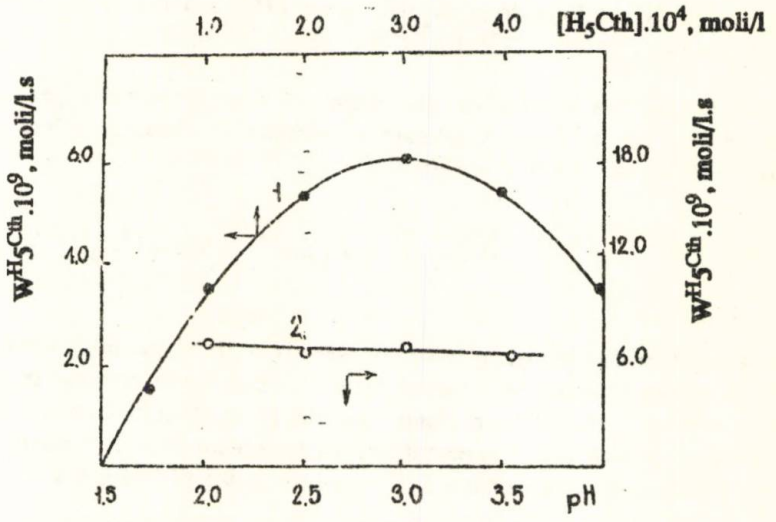



Fig. 2. Dependența vitezei de oxidare a $H_5Cth$ cu oxigen de:
*1* - $[H_5Cth]_0$; *2* - *p*H; $[H_5Cth]_0 = 3.10^{-4}$ moli/l, $[Fe^{2+}]_0 = 1.10^{-3}$ moli/l, *p*H 3,0

În baza cercetărilor experimentale s-a tras concluzia că în condiții de proces staționar și concentrații de $H_5Cth$ înalte a avut loc reducerea ionilor de fier. E posibil ca, particula intermediară activă să apară în urma interacțiunii oxigenului cu complexul $(Fe(II)H_5Cth)^{2+}$ dând naștere la un complex nou cu transfer parțial de electroni (TPE), urmând ca acesta să se scindeze la rândul său în produse ale transferului de electroni:

$$Fe^{2+} + H_5Cth \rightleftharpoons (Fe(II)H_5Cth)^{2+} \quad (7)$$

$$(Fe(II)H_5Cth)^{2+} + O_2 \rightleftharpoons (Fe(II)H_5CthO_2)^{2+} \quad (8)$$

$$(Fe(II)H_5CthO_2)^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}H_5Cth + H\dot{O}_2 \quad (9)$$

Ionii de Fe(III) nou formați vor reacționa cu $H_5Cth$ conform relației [10]:

$$Fe^{3+} + H_5Cth \rightleftharpoons (Fe(III)H_4Cth)^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + R_2 \quad (10)$$

Stadiile (9, 10) demonstrează scindarea monoelectronică a complecșilor cu transfer parțial de electroni. Radicalii $H\dot{O}_2$ nou formați intră în contact cu substratul generând stadiul (11):

$$H_5Cth + H\dot{O}_2 \longrightarrow R_1 + H_2O_2 \quad (11)$$

confirmat prin identificarea unor urme de peroxid de hidrogen în sistem.

Având în vedere faptul că mecanismul menționat (stadiile 7-11) se soldează cu formarea ionilor de Fe(III) și a peroxidului de hidrogen, produse cu caracter de oxidanți, s-a considerat necesar studierea procesului de oxidare a $H_5Cth$ cu acești agenți.

**Cinetica și mecanismul procesului de oxidare a (+) catehinei cu ioni de Fe(III)**

Interacțiunea Fe(III) cu catehina decurge foarte rapid, fapt care a determinat efectuarea investigațiilor respective, aplicând metoda spectrofotometrică "stop-flow". Spectrul electronic al produselor nou formate se caracterizează prin două maximuri de absorbție: în regiunea $\lambda_1$ = 420-435 nm și respectiv $\lambda_2$ = 680-720 nm (fig. 3).

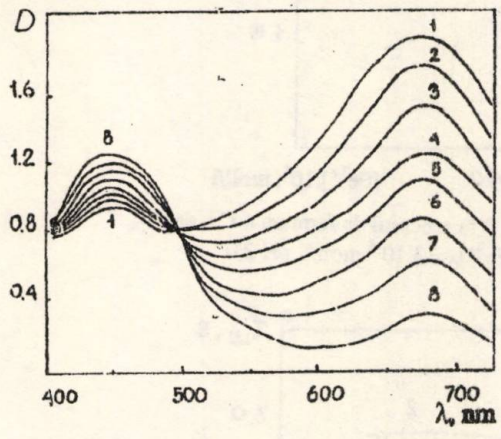



Fig. 3. Spectrul de absorbție al $(FeH_4Cth)^{2+}$, $[H_5Cth]_0 = 5.10^{-4}$ moli/l, $[Fe^{3+}]_0 = 1.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0
*1* - 15 s, *2* - 30 s, *3* - 60 s, *4* - 90 s,
*5* - 120 s, *6* - 150 s, *7* - 180 s, *8* - 210 s

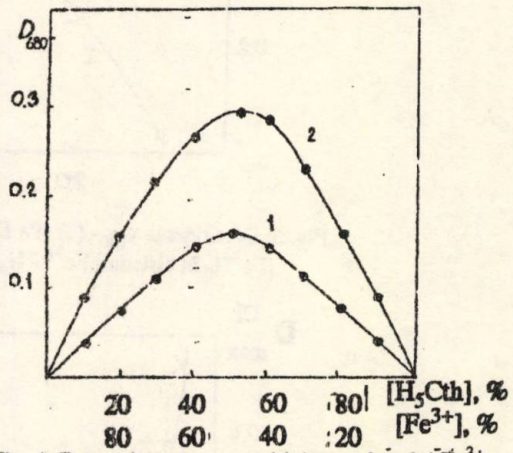



Fig. 4. Determinarea compoziției complexului $Fe^{3+}$ cu $H_5Cth$ prin metoda seriilor izomolare
*1* - $C_{sum} = 4.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0, $\lambda$ = 680 nm
*2* - $C_{sum} = 8.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0, $\lambda$ = 680 nm

Densitatea optică pentru $\lambda_2$ scade pe parcursul reacției într-un ritm mai rapid în comparație cu creșterea acestei caracteristici pentru $\lambda_1$, ceea ce determină formarea unui complex intermediar (*C.I.*) al Fe(II) cu $H_5Cth$. Rezultatele obținute pe cale experimentală și prezentate în figura 4 indică compoziția complexului nou format, care se dovedește a fi 1:1:

$$Fe^{3+} + H_5Cth \underset{k_{-12}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} [FeH_4Cth]^{2+} + H^+ \qquad (12)$$

Cinetica și mecanismul reacției $Fe^{3+}$ cu $H_5Cth$ au fost studiate în baza vitezei de formare și de scindare a complexului intermediar, a vitezei de consumare a monomerilor de catehină, precum și a variației concentrațiilor respective ale ionilor de Fe(II). În calitate de caracteristică cinetică a fost folosit timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$).

Rezultatele obținute, în mod experimental, privind cinetica formării complexului intermediar (fig. 5 și 6) relevă, o dată în plus, formarea unui complex cu compoziția Fe(III):$H_5Cth$ 1:1, confirmat prin creșterea densității optice ($D_{680}$), odată cu mărirea $[H_5Cth]_0$ și $[Fe^{3+}]_0$ până la o anumită valoare și anume: $[H_5Cth]_0 \approx [Fe^{3+}]_0$. Același caracter au curbele ce reprezintă viteza de formare a *C.I.* în funcție de parametrii menționați.

Influența ionilor de hidrogen asupra vitezei de formare a complexului intermediar este redată în figura 7. Conform acesteia în limitele *p*H 1,5-2,6 simultan cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen se mărește și viteza de formare a *C.I.*

Prin totalizarea datelor cinetice privind formarea C.I. se poate propune ecuația vitezei inițiale cu titlu experimental:

$$W_f^{CI} = \frac{d[CI]}{dt} = x'_3 \frac{[Fe^{3+}]_0 [H_5Cth]_0}{[H^+]_0}$$

unde $x_3' = (1,3 \pm 0,2)\ s^{-1}$.

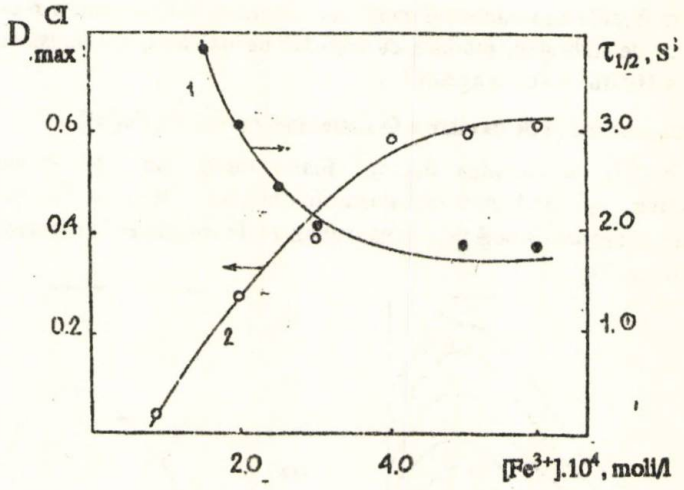



Fig. 5. Dependența $\tau_{1/2}$ - (*1*) și a $D_{max}$ - (*2*) în procesul de formare a *C.I.* de $[Fe^{3+}]_0$ în sistemul $Fe^{3+}$ - $H_5Cth$; $[Fe^{3+}]_0 = 3.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0

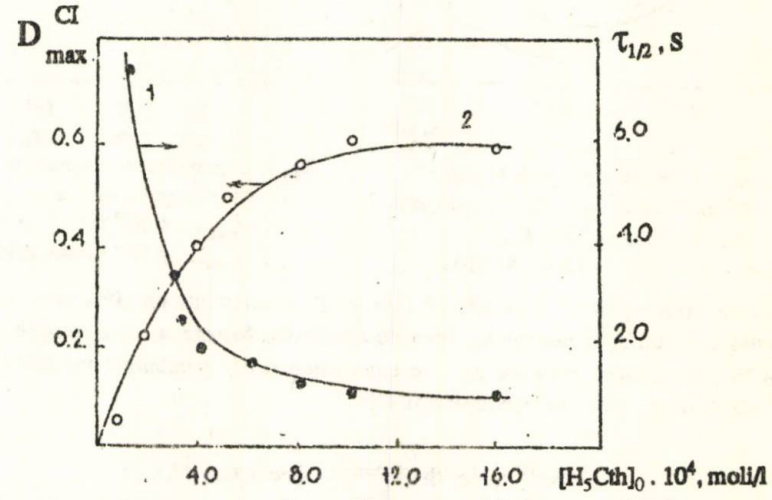



Fig. 6. Dependența $\tau_{1/2}$ - (*1*) și $D_{max}$ - (*2*) în procesul de formare a *C.I.* de $[H_5Cth]_0$; $[Fe^{3+}]_0 = 3.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0

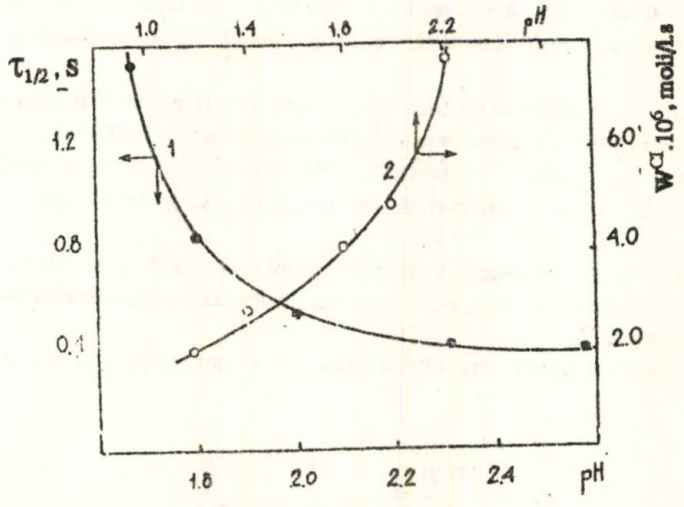



Fig. 7. Dependența timpului de înjumătățire a *C.I.* - (*1*) și a vitezei de consumare a $H_5Cth$ (*2*) de *p*H; $[H_5Cth]_0 = 3.10^{-4}$ moli/l, $[Fe^{3+}]_0 = 1.10^{-4}$ moli/l; *p*H 2,0

Creşterea timpului de înjumătăţire cu mărirea $[H^+]_0$ (fig. 7), mai precis dependenţa invers proporţională a $W_f^{C.I.}$ de $[H^+]$ se explică prin participarea în actul elementar a ionului de fier hidrolizat, a cărui concentraţie se măreşte concomitent cu valoarea *p*H:

$$Fe^{3+} + H_2O \overset{k_a}{\rightleftharpoons} FeOH^{2+} + H^+ \qquad (13)$$

În continuare, acest monohidrocomplex reacţionează cu $H_5Cth$ conform reacţiei:

$$FeOH^{2+} + H_5Cth \rightleftharpoons (FeH_4Cth)^{2+} + H_2O \qquad (14)$$

Complexul nou format se poate manifesta sub două aspecte: fie că se scindează în produşi ai transferului monoelectronic:

$$(FeH_4Cth)^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + \dot{R}_1 \qquad (15)$$

fie că adiţionează un al doilea ion de Fe(III) după mecanismul de transfer bielectronic:

$$(FeH_4Cth)^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + \text{chinonă} + H^+ \qquad (16)$$

Datele experimentale relevă că *C.I.* (stadiul 15) este nestabil şi se descompune în ioni de Fe(III) şi radicali ai catehinei ($\dot{R}_1$), faptul fiind confirmat prin polimerizarea efectivă a monostirenului în mediul sistemului Fe(III)-$H_5Cth$.

O altă serie de investigaţii privind viteza de scindare a C.I. ($W_S^{C.I.}$) în funcţie de $[H_5Cth]_0$, $[Fe^{3+}]_0$ şi *p*H este prezentată în figurile 8-11.

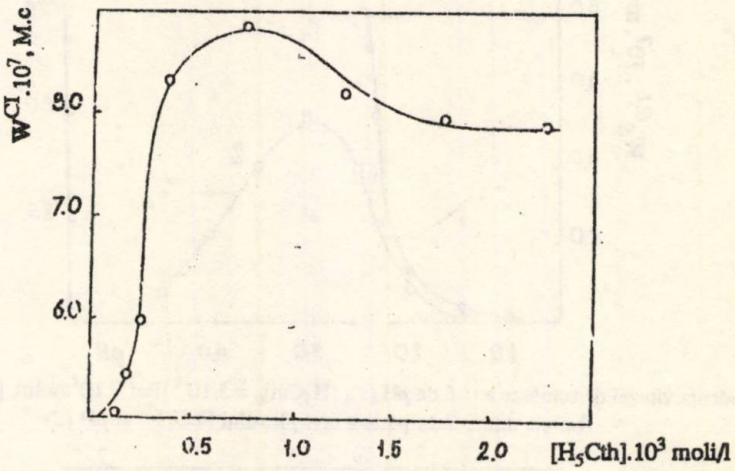



Fig. 8. Dependenţa $W_S^{C.I}$ de $[H_5Cth]_0$ în sistemul $Fe^{3+}$ - $H_5Cth$; $Fe^{3+} = 2{,}5.10^{-4}$ moli/l; *p*H 2,0

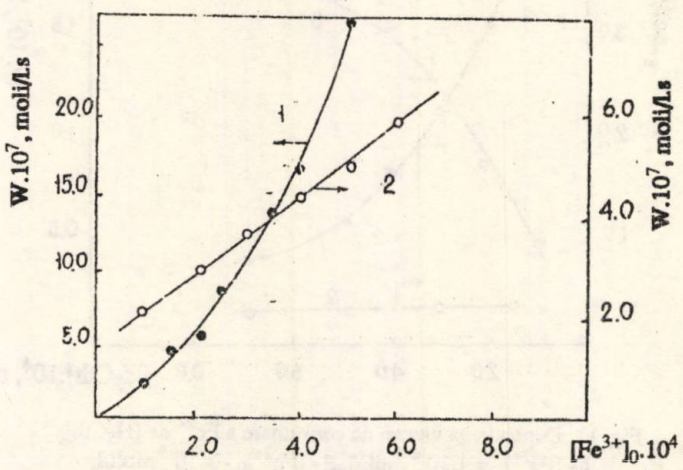



Fig. 9. Dependenţa vitezei de scindare a *C.I.* de $[Fe^{3+}]_0$ (*1*) şi $W_S^{C.I}/[Fe^{3+}]_0 : [Fe^{3+}]_0$ (*2*) în sistemul $Fe^{3+}$ - $H_5Cth$; $[H_5Cth]_0 = 5.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0

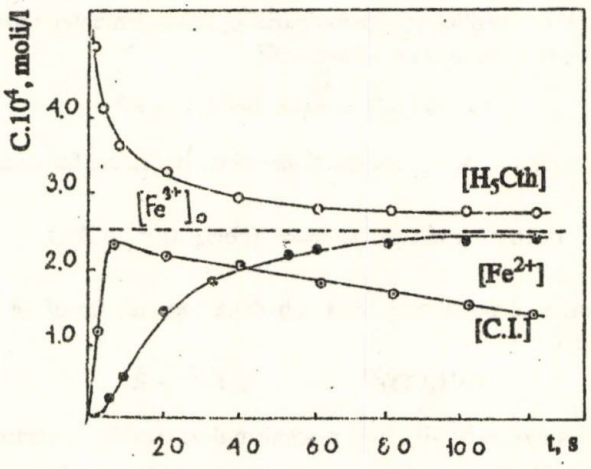



Fig. 10. Variația concentrației componenților în sistemul $Fe^{3+}$ - $H_5Cth$;
$[H_5Cth]_0 = 5.10^{-4}$ moli/l, $[Fe^{3+}]_0 = 2{,}5.10^{-4}$ moli/l, *p*H 2,0

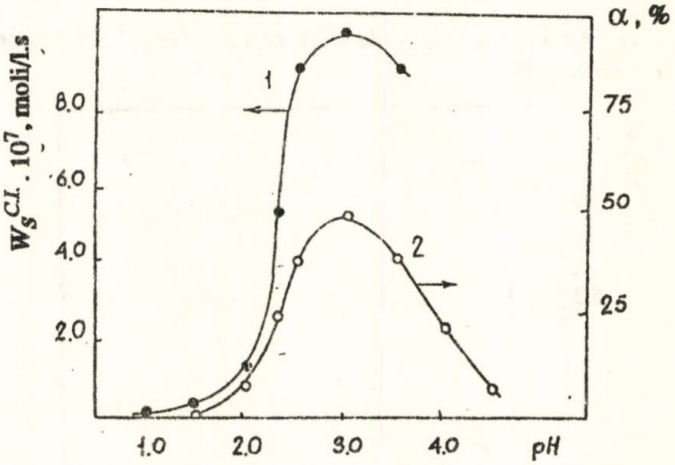



Fig. 11. Dependența vitezei de scindare a *C.I.* de *p*H (*1*); $[H_5Cth]_0 = 5.10^{-4}$ $[Fe^{2+}].10^4$moli/l, $[Fe^{3+}]_0 = 2{,}5.10^{-4}$ moli/l.
Relația dintre cota-parte a complexului $FeOH^{2+}$ și *p*H (*2*)

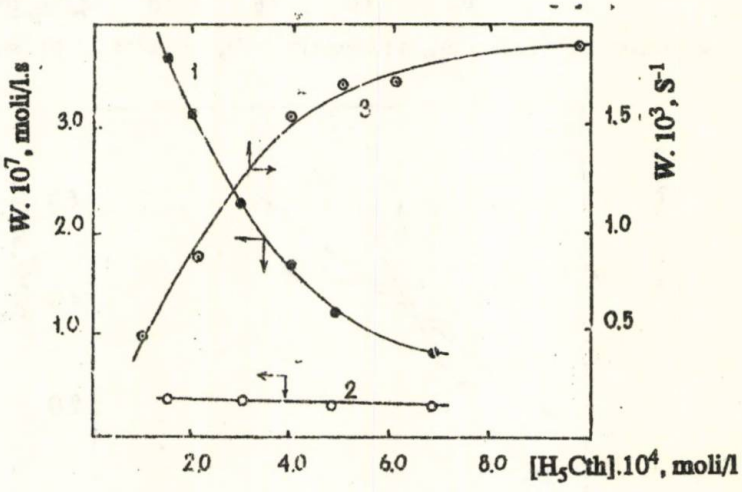



Fig. 12. Dependența vitezei de consumare a $Fe^{2+}$ de $[H_5Cth]_0$ :
*1* - $[Fe^{2+}]_0 = 1.10^{-4}$ moli/l, *2* - $[Fe^{2+}]_0$ - $3.10^{-5}$ moli/l,
*3* - de $[Fe^{2+}]_0$ în condiții $[H_2O_2]_0 = 2.10^{-3}$ moli/l, $[H_5Cth]_0 = 4{,}8.10^{-4}$ moli/l, *p*H 3,0

În urma studierii acestui proces în funcție de $[H_5Cth]_0$ s-a constatat că viteza reacției crește simultan cu mărirea coeficientului β (β= $[H_5Cth]_0/[Fe^{3+}]_0$) până la o anumită proporție a acestuia, apoi scade în intervalul $0,75.10^{-3}$ M < $[H_5Cth]_0$ < $1,25.10^{-3}$ M, păstrând mărimea constantă când β > 6. O astfel de relație indică faptul că scindarea complexului intermediar are loc în urma transferului monoelectronic când β > 6 și respectiv bielectronic când β < 3.

Contribuția transferului bielectronic se explică și prin relația de ordinul doi a $W_S^{C.I.}$ în funcție de concentrația ionilor de Fe(III) (fig. 9).

În coordonatele $W_S^{C.I.}$ / $[Fe^{3+}]_0$+$[Fe^{3+}]$ graficul are un caracter linear și ilustrează prioritatea relației de ordinul doi.

Comparând rezultatele obținute privind viteza de formare a $[FeH_4Cth]^{2+}$ în funcție de $[H^+]_0$ și viteza de descompunere a acestui complex în dependență de același parametru se poate trage concluzia că în procesul menționat participă ionul hidrolizat de Fe(III).

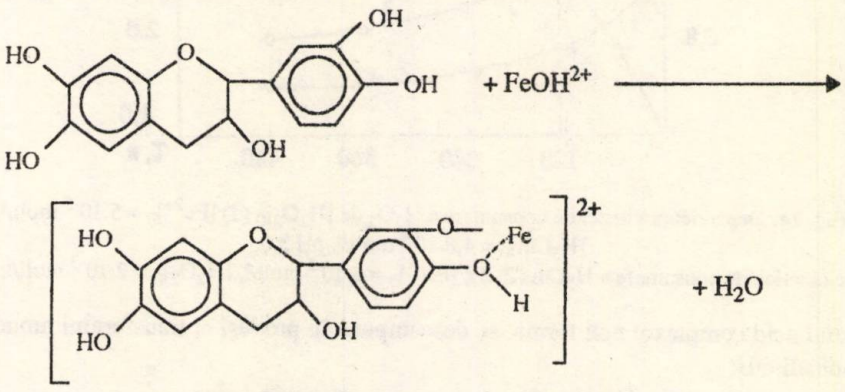
Scindarea *C.I.* începe când *p*H ≥ 2. Viteza de scindare în funcție de *p*H trece prin maximum la *p*H 3 (fig. 11).

Conform [12-13] cota-parte a hidrocomplexului ($FeOH^{2+}$) atinge valoarea maximă la *p*H 3. Faptul că mărirea vitezei de scindare în funcție de valoarea *p*H se modifică coerent în dependență de cota-parte a $FeOH^{2+}$ confirmă participarea $FeOH^{2+}$ în procesul de formare a complexului intermediar.

În baza cercetărilor experimentale privind cinetica formării și a descompunerii complexului intermediar au fost calculate constantele de viteză pentru procesul de formare ($k_{14}$ = 700 $M^{-1}s^{-1}$; $k_{14}$ = 0,7 $s^{-1}$) și respectiv de scindare ($k_{15}$ = $4.10^{-3}$ $s^{-1}$).

Comparând constantele obținute se afirmă că procesul de descompunere a complexului intermediar decurge mai lent decât cel de formare a acestuia. Variațiile în timp ale $H_5Cth$, complexului intermediar și $Fe^{2+}$ sunt prezentate în figura 10. Din aceste relații, stabilite în mod experimental, se trage concluzia că primul stadiu (formarea *C.I.*) se încheie practic înainte de începerea stadiului doi (scindarea C.I.) ceea ce permite studiul lor separat.

Luând în considerare faptul că numai 50% din cantitatea ligandului se consumă pentru formarea complexului, în timp ce concentrația catehinei $[H_5Cth]_0$ este de 2 ori mai mare decât cea a fierului $[Fe^{3+}]_0$, compoziția complexului este de 1:1. Făcând uz de datele deplasării chimice obținute prin metoda RMN se admite următoarea modalitate de coordonare a Fe(III) în complexul cu $H_5Cth$:




**Oxidarea catalitică a (+) catehinei cu reactivul Phenton**

Pentru determinarea legităților cinetice ale procesului de oxidare catalitică a $H_5Cth$ cu peroxid de hidrogen a fost studiată dependența vitezei de transformare a componenților inițiali ai sistemului $Fe^{2+}$ – $H_2O_2$ – $H_5Cth$ de concentrațiile tuturor parametrilor, a căror variație cuprinde următoarele intervaluri (moli/l): $[Fe^{2+}]_0$ = $1.10^{-5}$ – $1.10^{-4}$; $[H_2O_2]_0$ = $5.10^{-4}$ – $5.10^{-3}$; $[H_5Cth]_0$ = $1,7.10^{-4}$ – $6,8.10^{-4}$; $[H^+]_0$ = $4.10^{-4}$ – $1.10^{-2}$.

Viteza de consumare a $H_5Cth$ (fig. 13, curba 2) și a $H_2O_2$ (fig. 14, curba 1) în funcție de $[H_2O_2]_0$ crește, iar de la o anumită concentrație a $H_2O_2$ tinde către limită. Totalitatea relațiilor obținute experimental (fig. 13 și 14) și a datelor din literatură privind sistemul Phenton presupune că în procesul studiat are loc formarea unui peroxocomplex intermediar activ.

Conform datelor din literatură [14-15] interacțiunea ionilor de Fe(II) cu $H_2O_2$ se desfășoară după mecanismul intrasferic:

$$H_2O_2 + (H_2O)_6Fe^{2+} \rightleftharpoons (FeH_2O_2)^{2+}(H_2O)_5 + H_2O \qquad (17)$$

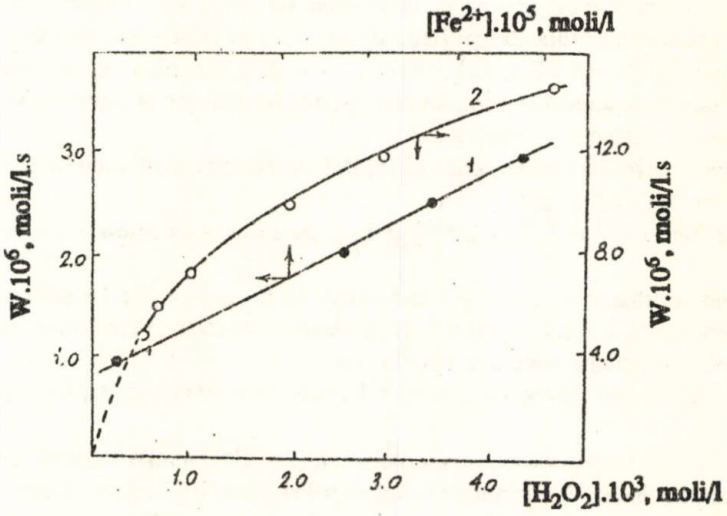



Fig. 13. Dependența $W^{H5Cth}$ de: *1* - $[Fe^{2+}]_0$; $[H_2O_2]_0 = 2.10^{-3}$ moli/l, $[H_5Cth]_0 = 4{,}8.10^{-4}$ moli/l, *p*H 3,0; *2* - $[H_2O_2]_0$; $[H_5Cth]_0 = 4.10^{-4}$ moli/l, $[Fe^{2+}]_0 = 1.10^{-4}$ moli/l, *p*H 3,0

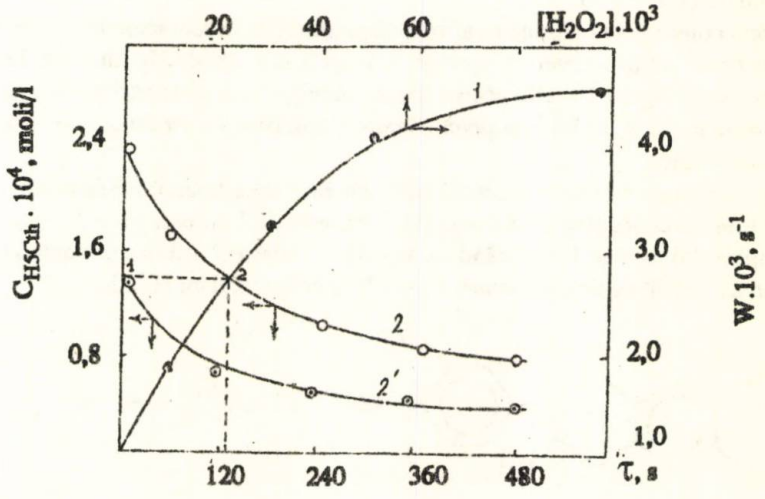



Fig. 14. Dependența vitezei de consumare a $H_2O_2$ de $[H_2O_2]_0$ (*1*) $[Fe^{2+}]_0 = 5.10^{-5}$ moli/l, $[H_5Cth]_0 = 4{,}8.10^{-4}$ moli/l, *p*H 3,0.
Curbele cinetice de consumare a $H_5Cth$ (*2* ,*2'*); $[Fe^{2+}]_0 = 3.10^{-5}$ moli/l, $[H_2O_2]_0 = 2.10^{-3}$ moli/l, *p*H 3,0

În mediul acid complexul nou format se descompune în produși ai transferului monoelectronic cu formare de radicali OH:

$$(FeH_2O_2)^{2+} \longrightarrow FeOH^{2+} + \dot{O}H \qquad (18)$$

S-a putut constata experimental că viteza de oxidare a $H_5Cth$ nu depinde de concentrația ionilor în sistem. Aceste experiențe au contribuit la completarea ulterioară a studiului privind stadiile 1, 2. Faptul că viteza nu depinde de acest factor se explică prin următoarele: apa coordinativă din complexul intermediar nu se supune disocierii acido-bazice. Prin urmare, constanta biomoleculară de oxidare a Fe(II) cu $H_2O_2$ când *p*H < 3 nu depinde de acest factor [16].

Generarea radicalilor OH în procesul dat a fost stabilită prin metoda de aplicare a inhibitorilor. În acest scop a fost utilizată *p*-nitrozodimetilanilina (PNDA), care acționează în calitate de acceptor al acestor radicali. Concomitent cu mărimea concentrației PNDA viteza de oxidare a $H_5Cth$ se micșorează, aceasta având loc datorită scăderii concentrației radicalilor OH, care la rândul lor oxidează catehina:

$$H_5\dot{C}th + \longrightarrow R_2$$

unde $R_2$ este radical de adiție.

Realizarea reacţiilor (1,2) ar trebui să înlesnească micşorarea concentraţiei Fe(II) în mediul de reacţie. Dar controlul spectrofotometric al variaţiei $[Fe^{2+}]$ pe parcursul reacţiei a arătat că în anumite condiţii concentraţia lui se menţine constantă.

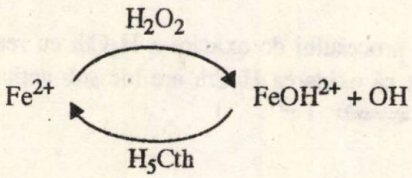
$$H_2O_2 + (H_2O)_6Fe^{2+} \rightleftharpoons (FeH_2O_2)^{2+} + H_2O$$

Complexul nou format se descompune în produşi ai transferului monoelectronic cu formare de OH-radicali:

$$(FeH_2O_2)^{2+} \longrightarrow FeOH^{2+} + \dot{O}H$$

Prin metoda inhibitorilor s-a constatat că în procesul de oxidare catalitică a $H_5Cth$ are loc formarea $\dot{O}H$.

În consecinţă, se presupune regenerarea Fe(III) în Fe(II) unde rolul de reducător îi revine catehinei. Potenţialul de oxidoreducere al catehinei la *p*H 3,0 constituie 0,43 V [17].




Realizarea ciclului reversibil de oxidoreducere este confirmat prin datele experimentale prezentate în figura 12, curba 2. Deoarece $H_5Cth$ este un reducător nu prea puternic, reversibilitatea ciclului depinde de concentraţiile componenţilor în sistem. Concomitent cu mărirea $[Fe^{2+}]_0$ viteza de consum a $Fe^{2+}$ creşte (fig. 12, curba 3) datorită măririi vitezei de oxidare a catehinei şi scăderii concentraţiei reducătorului, iar creşterea $[H_5Cth]_0$ provoacă scăderea vitezei de consumare a Fe(II), efectul acesta servind drept explicaţie a deducerilor de mai sus.

În concluzie, studiul oxidării catalitice a $H_5Cth$ cu reactivul Phenton permite afirmaţia că mecanismul include pe lângă stadiile (17-19) următoarele reacţii:

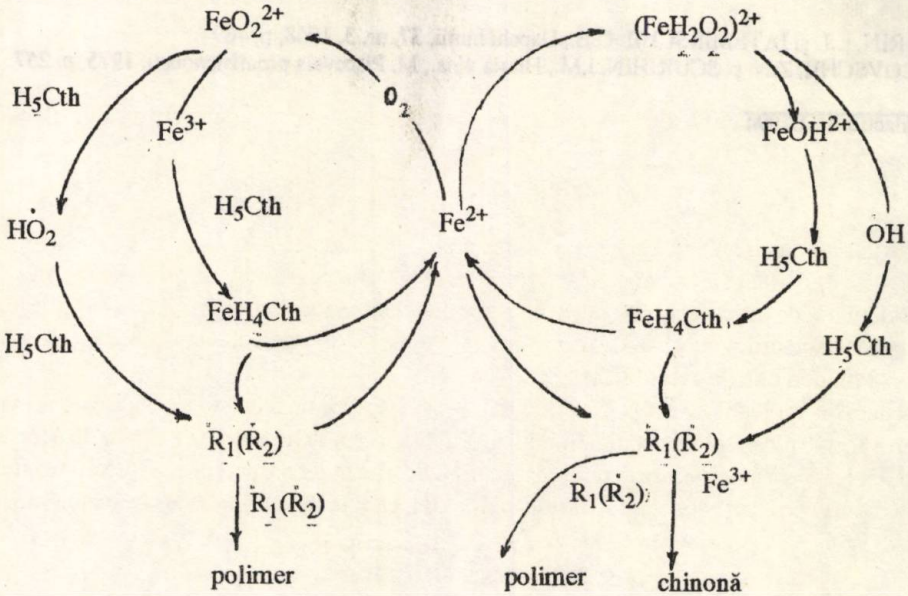
$$R_2 \longrightarrow \dot{R}_1 + H_2O \qquad (20)$$

$$\dot{O}H + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad (21)$$

$$\dot{R}_1 + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + H_5Cth \qquad (22)$$

$$\dot{R}_1 + Fe^{3+} \xrightarrow{H^+} Fe^{2+} + \text{chinonă} \qquad (23)$$

În baza datelor experimentale obţinute şi a mecanismelor propuse, schema generală a oxidării catalitice a $H_5Cth$ cu $O_2$ şi $H_2O_2$ poate fi prezentată în modul următor:



## Concluzii

1. Prin metoda spectrofotometrică a fost studiată cinetica procesului de oxidare a catehinei cu $O_2$ în prezența ionilor de Fe(II). În baza datelor cinetice s-a obținut expresia pentru viteză și s-a presupus mecanismul radical-ionic.

Prin metoda "stop-flow" a fost studiată cinetica și mecanismul procesului de interacțiune a Fe(III) cu $H_5Cth$ în mediu slab acid. A fost stabilită formarea unui complex intermediar cu transfer parțial de electroni. S-a dedus expresia matematică pentru viteza inițială de formare a acestui complex, s-a determinat componența lui, constanta de echilibru, constanta de viteză a procesului de formare și de scindare.

3. S-a stabilit că în sistemul $Fe^{3+}$ - $H_5Cth$ procesele de oxidoreducere de natură intrasferică se desfășoară atât pe cale monoelectronică cât și pe cea bielectronică. A fost determinată constanta de viteză a procesului de scindare. S-a demonstrat că, în actul elementar, participă monohidroxocomplexul fierului ($FeOH^{2+}$).

4. A fost studiată cinetica procesului de oxidare a $H_5Cth$ cu reagentul Phenton. Prin metoda de aplicare a inhibitorilor s-a stabilit că oxidarea $H_5Cth$ are loc sub acțiunea radicalilor OH. În sistem se stabilește un ciclu reversibil $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$.

## Bibliografie


1. TRAVIN, S.O., Ochislitelino-vosanovinelinie prevrascenia chislorodnîh complecsov jeleza i medi. -Dis. na. soisc. ucion. sepeni cand. him. nauc. - M., 1979, p. 223
2. PURMALI, A.P., SCURLATOV, I.I. și TRAVIN, C.O., Izvest. AN SSCR, ser. him. nauc., nr. 3, 1980, p. 492
3. SCURLATOV, IU. I. și TRAVIN, S.O., J. fiz. himii, **54**, nr. 9, 1980
4. DUCA, GH. G., Cataliz ochislenia vinnoi i dighidrofumarovoi chislot. - Diss. na soisc. ucion. stepeni. cand. him. nauc. - Chișinău, 1979
5. GHEORGHE, P., J. Chem. Soc., nr. 12, 1954, p. 4349
6. SCURLATOV, IU. I., Alimentarnîe mehanizmî activații chisloroda i perechisi vodoroda v vodnîh rastvorah. - Diss. na soisc. ucion. step. doct. him nauc., - M., 1980, p. 399
7. SITIN, N., Ann. Rev. phisys. chem. ed. H. Euring, 1966, **17**, Annual Revievs, Inc., Palo Alto, California, USA, p. 119
8. JAYSON, L.C., KEENE, J.P. și STIRLING, P.A., Faraday Soc., **65**, nr. 561, 1969, p. 9, 2453
9. KIND, J. și DAVIDSON, N., J. Amer. Chem. Soc., **80**, nr. 17, 1958, p. 1542
10. CHER, M. și DAVIDSON, N., J. Amer. Chem. Soc., **77**, nr. 3, 1955, p. 793
11. HUFFMAN, R.E., J. Amer. Chem. Soc., **77**, nr. 3, 1955, p. 793
12. BUDANOV, V.V., Izv. vîsș. uceb. zaved. SSSR. Himia i himic. tehnologhia, nr. 5, 1962, p. 47
13. IASINSCHENE, A.I. și BIRMANTS, I.I., Izv. vîsș. uceb. zaved. SSSP V.U.Z. Himia i himic. tehnolog., **6**, nr. 6, 1963, p. 918
14. WELLS, C.F. și SALAM, M.A., Nature, **205**, nr. 4972, 1965, p. 690
15. BARB, M.C., BAXENDALE, I.H., GHEORGHE, P. și HARDAVE, K.R., Trans. Faraday, Soc., **47**, nr. 6, 1951, p. 591
16. BUDARIN, L.I. și IAȚEMIRSCHII, C.B., Uspehi himii, **37**, nr. 3, 1968, p. 469
17. CHIȘCOVSCHII, Z.N. și SCURIHIN, I.M., Himia vina., M. Piscevaia promîșlennosti, 1975, p. 257


Intrat în redacție: 10.I.1994

PAVEL PETROV
FLORIN-IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN
RADU VÂLCEANU

# Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

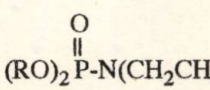
## III.Sinteza β-(dialcoxifosfinil) propionitrilului

C.Z.: 542.957

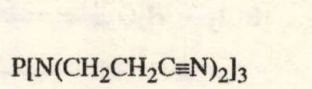
*The present paper describes a new method for obtaining some new dialkylphosphonates, having β-cyanethyl traces, based upon the nucleophile addition reaction, in the sodium methoxide basic catalysis of the dialkyl phosphite to acrylonitrile. Following the results thus got, the possibility of nitrile group partial hydrolisis with formic acid, in the presentece of hydrochloric acid, without affecting the phosphonate ester group, was demonstrated.*

Importanţa sinergismului dintre atomii de fosfor şi celelalte elemente active (azot, clor, fluor, sulf), care intră în structura unor compuşi organofosforici, ce pot influenţa procesele de oxidare şi proprietăţile aditive pentru carburanţi, lubrifianţi şi stabilizatori polimerici, a fost prezentată în lucrările [4,7].

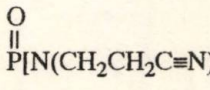
Pentru studiul efectului sinergetic dintre fosfor şi azot au fost sintetizaţi o serie de compuşi organofosforici, care conţin elemente structurale de tip β-cianoetil, cu formulele generale I, II, III şi IV:



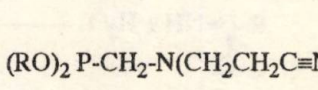
(I)



(II)

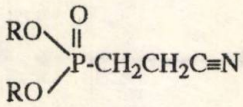


(III)



(IV)

În această lucrare este abordată o nouă clasă de compuşi organofosforici cu proprietăţile amintite, care conţin elemente structurale de tip β-cianoetil, şi anume, dialcoxifosfinil-propionitril, reprezentat de formula V:



(V)

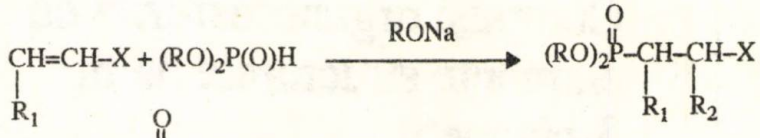
Interesul pentru această clasă de compuşi este determinat de prezenţa grupei nitril (-C≡N), un centru de reactivitate deosebită pentru reacţiile de adiţie. Deci, se poate aprecia că aceşti compuşi au o structură tipică de intermediari organici [3].

În lucrare vor fi prezentate şi rezultatele experimentale privind hidroliza parţială a grupării nitril.

**Chimismul reacţiei de adiţie a dialchilfosfiţilor la dubla legătură C=C**

Dialchilfosfiţii, în prezenţa catalizatorilor bazici, se adiţionează uşor la dublele legături C=C din cetrone nesaturate, esteri, amide şi nitrili ai acizilor carboxilici nesaturaţi [1,2], conform reacţiei:

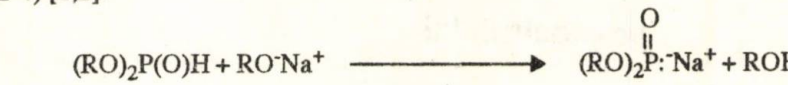
Ing. PAVEL PETROV, U.T.T. S.A. Timişoara; ing. FLORIN-IOSIF VLAD, ing. SOREL MUREŞAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială



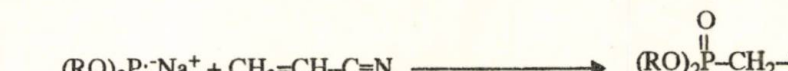
(1)

unde X poate fi: -C-, -COOR, $-CONH_2$, sare-C≡N

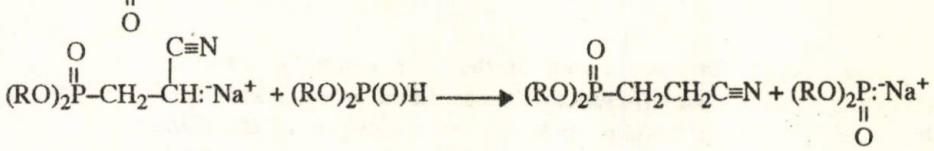
În cazul adiției dialchilfosfiților la acrilonitril, mecanismul decurge conform schemei de reacție (2-4) [1,2]:



(2)



(3)

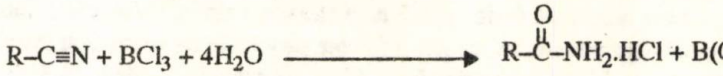


(4)

**Chimismul reacției de hidroliză acidă a grupei nitril**

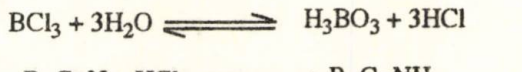
Reacția de hidroliză parțială în cataliza acidă (ex. $H_2SO_4$) se desfășoară în condiții blânde de temperatură (20-40°C). În general, se preferă mediu de acid acetic diluat pentru a inhiba reacția de hidroliză a acrilonitrilului la acid carboxilic.

Hidroliza cu $BF_3$ sau $BCl_3$ în acid acetic duce la formarea amidelor conform reacției (6):

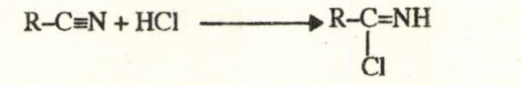


(6)

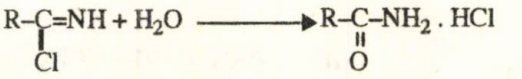
În prima fază are loc hidroliza $BCl_3$, conform ecuației (7), urmată de adiția HCl, conform ecuației (8) și hidroliza cloriminei, conform ecuației (9):



(7)



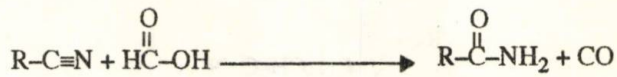
(8)



(9)

**Hidroliza parțială a nitrililor cu acid formic**

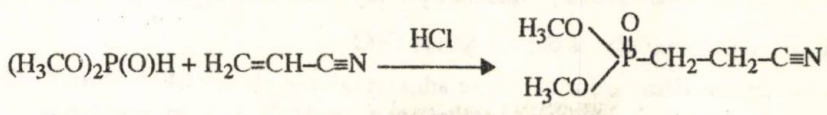
Reacția decurge în mediu de acid formic, condiții de reacție anhidre, prin barbotarea unui curent uscat de HCl gazos la temperatura de 30-100°C și presiune atmosferică, sau ușoară suprapresiune, rezultând amida corespunzătoare cu randamente bune [5]:



(10)

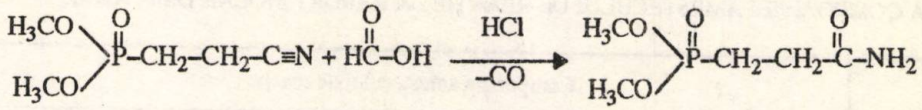
Dacă în compusul β-cianoetilat există mai multe grupări nitril, conducând reacția la temperaturi joase (≈ 30°C), se pot obține și monoamidele corespunzătoare [6].

S-a realizat și un studiu experimental de urmărire a influenței diverșilor parametri asupra reacției de adiție a dimetilfosfitului la acrilonitril, în prezența catalitică a metoxidului de sodiu:



(11)

În partea a doua a studiului experimental sunt analizate condițiile de sinteză pentru reacția de hidroliză parțială a grupării nitril din β-(dimetoxifosfinil)-propionitrilului, conform ecuației (12):



(12)

**Partea experimentală**

În sinteză s-a folosit o soluție toluenică de dimetilfosfit, așa cum rezultă din reacția triclorurii de fosfor cu metanolul în mediu de toluen. Variația compoziției amestecului de reacție a fost urmărită prin metoda gaz-cromatografică. S-a folosit un cromatograf de gaz tip Carlo-Erba T dotat cu detector catarometric și echipat cu o colană de sticlă cu lungimea $l$ = 1,2 m și diametrul interior ∅=4 mm. Drept fază staționară s-a utilizat dodecilftalat în concentrație 12% depus pe Chromosorb AW-DMCS de 60-80 mesh. Tehnica experimentală a fost cu gradient de temperatură: 110°C → (10°C/min.)→ 175°C. Condițiile de analiză $T_{inj}$ = 170°C, $T_{det}$=200°C, $T_{col}$ = 110-175°C, debit gaz purtător ($H_2$) =90 ml/min.

Acrilonitrilul s-a utilizat în două sorturi de calitate: p.a. 99,9% (Reactivul București) și tehnic (Combinatul Chimic Pitești). Metoxidul de sodiu s-a utilizat sub formă de soluție metanolică de concentrație 22% (I.Chimică Dudești-București).

*Modul de lucru*

Într-un balon de sticlă de 1l cu patru gâturi prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent descendent se introduc 500 ml de soluție toluenică de dimetilfosfit de concentrație 1,7 mol/l. Se adaugă 2,21 mol acrilonitril de 99%. Masa de reacție se încălzește la 55-60°C. La această temperatură se începe adăugarea treptată, în picături, a soluției metanolice de metoxid de sodiu de concentrație 22%, astfel încât temperatura să nu depășească valoarea de 70°C. Pe seama căldurii degajate din reacție are loc distilarea metanolului și de aceea în tot acest timp se adaugă soluție metanolică de metoxid de sodiu până când nu se mai observă efect termic(volumul soluției metanolice de metoxid adăugată variază între 100-125 ml). Masa de reacție se menține sub agitare timp de 2 h în intervalul de temperatură 80-90°C. Produsul brut de reacție se distilează sub vid în vederea eliminării substanțelor nereacționate și a unei părți a toluenului. Compoziția produsului de distilarea a fost stabilită gaz-cromatografic, obținându-se următoarele rezultate:

- toluen 3,74 %;
- dimetilfosfit 19,24 %;
- metanol 3,74%;
- β-(dimetoxifosfinil)propionitril 71,24%.

Printr-o distilare suplimentară sub vid a produsului brut se obține β-(dimetoxifosfinil)propionitril cu conținut de fosfor $P_{exp}$=18,8% față de $P_{calc}$=19,1% corespunzător formulei $C_5H_{10}NO_3P$.

*Hidroliza parțială a β-(dimetoxifosfinil)propionitrilului*

Într-un balon cu patru gâturi de 500 ml prevăzut cu agitator, barbotor de sticlă pentru introducerea acidului clorhidric (gaz), termometru, refrigerent ascendent (cu legătură la traseul de vid) se introduce o soluție toluenică de β-(dimetoxifosfinil)propionitril (2 mol) și 2 mol acid formic soluție 98%. Peste amestecul de reacție rezultat se barbotează acid clorhidric gazos. Se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 30-35°C timp de 2h, rezultând o suspensie care după răcire se filtrează. Se obține un precipitat alb care după uscare a fost analizat spectrofotometric IR și i s-a determinat conținutul procentual de fosfor.

Rezultatele obținute au indicat: $P_{exp}$=15,2% față de $P_{calc}$=15,4% corespunzător formulei $C_5H_{12}NO_4P$.

Spectrul IR al produsului s-a efectuat pe un spectrofotometru IR 75 (Karl Zeiss Jena) punându-se în evidență următoarele benzi caracteristice: 2240-2260 $cm^{-1}$ (C≡N); 1500 $cm^{-1}$ ($CH_2$ și $CH_3$ din radicalul hidrocarbonat); 1100-1300 $cm^{-1}$ (P=O) și 1100 $cm^{-1}$ (–O–C–).

**Rezultate și discuții**

1. În reacția de adiție nucleofilă a dimetilfosfitului la acrilonitril, cu formarea β-(dimetoxi-fosfinil)propionitrilului, conversia dimetilfosfitului depinde de raportul molar de reacție dimetilfosfit: acrilonitril. În acest sens s-a urmărit variația în timp a compoziției amestecului de reacție pentru diferite rapoarte molare de reacție dimetilfosfit: acrilonitril. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1-3.

2. Reacția de hidroliză parțială a grupării nitril (-C≡N) grefată pe un schelet fosfonat, condusă în condiții blânde de temperatură, decurge fără a afecta legăturile P-O-C ale grupării esterice.

3. Pentru hidroliza optimă a grupării nitril la gruparea amidică este suficientă utilizarea a 2 moli de acid formic la 1 mol nitril, excesul nereacționat de acid eliminându-se la sfârșitul reacției prin distilare sub vid.

**Tabelul 1**

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF: AN=1: 1

| Timp, min | Compoziția amestecului de reacție | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3OH$ | AN | Toluen | DMF | $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$ |
| 0 | 22.41 | 20.63 | 17.97 | 38.97 | - |
| 15 | 22.66 | 10.95 | 32.01 | 28.91 | 4.88 |
| 30 | 20.35 | 11.37 | 31.44 | 36.41 | 9.93 |
| 40 | 22.37 | 6.18 | 28.76 | 21.09 | 21.25 |
| 50 | 22.00 | 1.38 | 28.00 | 7.85 | 21.80 |
| 60 | 24.80 | 0.80 | 27.70 | 8.14 | 36.67 |
| după distilare | 8.49 | 1.77 | 15.62 | 11.54 | 60.77 |

**Tabelul 2**

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF: AN = 1 : 1,3

| Timp, min | Compoziția amestecului de reacție | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3OH$ | AN | Toluen | DMF | $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$ |
| 0 | 17.05 | 22.68 | 27.68 | 32.69 | - |
| 20 | 22.30 | 23.15 | 19.54 | 33.23 | 1.78 |
| 45 | 22.60 | 21.53 | 21.59 | 30.51 | 3.77 |
| 65 | 21.79 | 21.79 | 23.69 | 27.90 | 4.81 |
| după distilare | 2.35 | | 29.65 | 10.83 | 57.07 |

**Tabelul 3**

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF : AN = 1 : 1,5

| Timp, min | Compoziția amestecului de reacție | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3OH$ | AN | Toluen | DMF | $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$ |
| 0 | 16.15 | 13.74 | 29.82 | 40.29 | - |
| 46 | 22.61 | 26.42 | 21.91 | 27.30 | 1.71 |
| 91 | 27.76 | 24.73 | 20.76 | 22.60 | 4.13 |
| 100 | 35.60 | 18.79 | 22.47 | 10.41 | 15.00 |
| 120 | 15.99 | 8.54 | 15.34 | 22.56 | 37.54 |

## Concluzii

Prin reacţia de adiţie a dimetilfosfitului la acrilonitril, la un raport molar 1:1, lucrând la temperatura de 55-60°C, în prezenţă de metoxid de sodiu, se asigură obţinerea β-(dimetoxifosfinil)propionitrilului, care face parte din clasa compuşilor organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. S-a demonstrat că gruparea nitril din elementul structural β-cianoetil poate fi transformată în gruparea amidică fără a fi afectate grupările alcoxi ale fosfonatului.

## Bibliografie


1. PUDOVNIC, A.N. şi SUDAKOVA,T.M. Zh. Obsch.Khim., **36**, nr. 6, 1965, p. 1 113
2. PUDOVNIC, A.N. ş.a. Akad. Nauk USSR, **73**, 1950, p. 327
3. ASHLEY, J.A. şi BAILEY,B.E., Brevet Anglia 1343022, 1974
4. PETROV, P., VLAD, F., MUREŞAN, S. şi VÂLCEANU ,R., Rev. Chim.(Bucureşti), **47**, nr. 2, 1996, p. 134
5. BECKE, F. şi POSLER, P., Brevet Germania 2029030, 1971
6. BECKE,F., FLEIG, H. şi POPLER, P., Liebigs An. Chem. **749**, 1971, p. 198
7. PETROV ,P., VÂLCEANU, R., VLAD., F. şi MUREŞAN, S., Rev. Chim., (Bucureşti), **47**, nr. 5, 1996, p. 427


Intrat în redacţie : 18 VIII 1994

# Cronică

## MANIFESTARE ŞTIINŢIFICĂ ROMÂNO-FRANCEZĂ
## LA CHIMIE ET LES DEFIS TECHNOLOGIQUES DE L'AVENIR

La Centrul Cultural Român din Paris a avut loc, în zilele de 4 şi 5 iunie 1996, Colocviul *La Chimie et les Defis Technologiques de L'Avenir*. La organizarea acestei manifestări ştiinţifice româno-franceze au colaborat Ministerul Cercetării şi Tehnologiei, prin Centrul de Cercetări pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane (Membru al Societăţii de Chimie din România) şi *Club Français des Membranes*.

Scopurile acestei manifestări ştiinţifice au fost:

- Lărgirea cooperării între România şi Franţa în domenii importante ale dezvoltării tehnologice viitoare;
- Contactul cercetătorilor români şi francezi cu reprezentanţi ai industriei din România şi Franţa pentru transferul rezultatelor comune din cercetare în industrie.

Lucrările colocviului au fost deschise de domnuldr.Caius Traian Dragomir, Ambasadorul României în Franţa, care a evocat relaţiile tradiţionale dintre oamenii de ştiinţă români şi francezi.

Tematica colocviului a fost orientată în două direcţii, care se dezvoltă prin cooperare româno-franceză:

- Membranologie şi tehnologii membranare;
- Materiale polimerice.

Dezbaterile din prima zi a lucrărilor au avut la bază conferinţele:

1. *Tehnologii membranare - tehnici ale viitorului*, prof.Louis Cot, Universitatea din Montpellier;
2. *Cooperarea între România şi Franţa în domeniul tehnologiilor membranare* - dr. Georgeta Popescu, Centrul de Cercetări pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane, Bucureşti;
3. *Optimizarea procedeelor de membrană pe baza principiilor chimiei supramoleculare. Rezultate româneşti şi influenţa Şcolii de Chimie Supramoleculară din Strasbourg asupra dezvoltării domeniului* - prof. Constantin Luca, Universitatea Politehnica Bucureşti;
4. *Industria chimică din România - prezent şi perspectivă* - ing. Bogdan Zugrăvescu, Chiminform Data, Bucureşti;
5. *Învăţământul francofon de chimie în România - suport al continuităţii relaţiilor româno-franceze* - prof.Lucia Ivan, Universitatea Bucureşti.

În a doua zi a lucrărilor, destinată materialelor macromoleculare, au fost prezentate conferinţele:

1. *Seminarul româno-francez asupra polimerilor* - prof. Patrick Lavare, Şcoala Naţională Superioară de Mine, Paris;
2. *Polimeri pentru tehnologii avansate - orientări prioritare ale cercetărilor ştiinţifice în România* - prof. Bogdan Simionescu, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iaşi;
3. *Materiale macromoleculare performante; polimerizarea prin deschiderea de ciclu* - prof. Mihai Dimonie, Universitatea Politehnica Bucureşti;
4. *Fotopolimeri* - prof. Marc Abadie, Universitatea din Montpellier.

Au fost, de asemenea, prezentate postere asupra unor rezultate ale cooperării româno-franceze în cercetarea ştiinţifică în domeniile colocviului.

La dezbaterile pe temele care au făcut obiectul conferinţelor prezentate, precum şi la dezbaterea finală privind lărgirea colaborărilor româno-franceze în domenii de interes reciproc, au participat peste 50 de oameni de ştiinţă din Franţa şi reprezentanţi ai unor firme şi societăţi de profil: Rhône-Poulenc, Aerospatiale, ETE-Groupe Electrochimie, IREPOLIA, TIA.

Manifestarea a beneficiat, pe tot parcursul, de sprijinul personalului diplomatic al Ambasadei României în Franţa, prin participarea la lucrări a domnului ministru consilier Ion Anastasescu şi a domnului Virgil Tănase, director al Centrului Cultural Român din Paris.

C. Luca

HORIA PAVEN

# Interacţiuni de cuplaj şi reguli de selecţie morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară

## I. Cuplaje fundamentale

C.Z.: 678:541.69

*By using the basic rheological equations for binary solid composites with linear viscoelastic behaviour, the Π - and Σ - like morpho-rheological coupling interactions are analyzed from the standpoint of phenomenological selection rules, and the corresponding allowed rheological states of composite are established for well defined rheological models.*

Clarificarea potenţialului reologic efectiv al materialelor compozite cu comportare neelastică necesită reevaluarea neconvenţională a aspectelor fenomenologice specifice, precum şi reconsiderarea nuanţată a corelaţiilor complexe proprietăţi-structură-compoziţie-morfologie. Această orientare este sugerată îndeosebi de cerinţa principială a asigurării suportului teoretic şi experimental necesar compatibilizării adecvate a aspectelor fenomenologice şi respectiv fizico-chimice pentru clase largi de materiale a căror abatere de la comportarea reologică de tip elastic este semnificativă [1-10].

Rezultatele obţinute prin abordările tradiţionale, în care se utilizează tehnici convenţionale bazate pe folosirea directă a unor mărimi reologice, de tipul modulului sau complianţei, furnizează informaţii "satisfăcătoare" atâta timp cât cadrul de evaluare se limitează la un nivel relativ formal de interpretare. De altfel, prin însăşi natura lor, abordările de acest tip permit evidenţierea efectelor exclusiv cantitative, omiterea efectelor de tip calitativ având consecinţe importante atât pentru aprofundarea unor procese şi proprietăţi relevante, cât şi pentru identificarea condiţiilor optime de valorificare a diferitelor materiale în funcţie de condiţiile concrete de utilizare.

În cazul comportării vâscoelastice, când răspunsul reologic depinde nu numai de nivelul variabilelor reologice, ci şi de diferitele viteze de variaţie ale acestora, în speţă în aproximaţia liniară, există posibilitatea descrierii, prin folosirea tehnicii operatorilor reologici, a "interacţiunilor de cuplaj" specifice care controlează generarea stării reologice a compozitului pe baza stărilor reologice ale componenţilor şi morfologiilor, respectiv identificarea unor "reguli de selecţie" bine definite, care precizează stările reologice permise, respectiv interzise. Dezvoltarea acestor aspecte este esenţială pentru punerea la punct a abordărilor avansate, capabile să permită modelarea controlată a proprietăţilor reologice ale compozitelor reale, completând în mod semnificativ informaţiile referitoare la legile de comportare şi legile de amestec pentru compozite cu componenţi cu comportare de solid vâscoelastic linear [9-11].

### Cuplaje morforeologice fundamentale

Descrierea fenomenologică a comportării vâscoelastice lineare în cazul unui solid presupune, în primul rând, precizarea variabilelor reologice naturale-tensiunea ($\sigma$) şi respectiv deformaţia ($\varepsilon$). Aceste variabile intervin în ecuaţia reologică, în general de forma [2], [11-12]:

$$P\sigma = Q\varepsilon \qquad (1)$$

Dr. fiz. HORIA PAVEN, Centrul de Cercetări Materiale Plastice, Bucureşti

unde operatorii reologici diferențiali (în raport cu timpul)

$$P(D) = p_0 + p_1 D + p_2 D^2 + \ldots + p_m D^m \tag{1.1}$$

$$Q(D) = q_0 + q_1 D + q_2 D^2 + \ldots + q_n D^n$$

sunt controlați de valorile parametrilor reologici $p_0, p_1, p_2, \ldots, p_m$ și respectiv $q_0, q_1, q_2, \ldots, q_n$ ($m \leq n$). În plus, starea reologică {R} corespunzătoare ecuației reologice (1) date este identificată prin valorile $m_R$, $n_R$ definite ca:

$$m_R = Ord.(P), \quad n_R = Ord.(Q) \tag{1.2}$$

În consecință, variabilele reologice specifice corespunzătoare stării reologice $R_{mR}{}^{nR}$ sunt: $\sigma, D\sigma, D^2\sigma, \ldots, D^{mR}\sigma$ și respectiv $e, D\varepsilon, D^2\varepsilon, \ldots, D^{nR}\varepsilon$.

După cum se știe, legile fundamentale de comportare reologică în cazul unui compozit binar ai cărui componenți se caracterizează printr-o comportare vâscoelastică lineară se obțin prin generalizarea aproximațiilor "deformării uniforme" - în sens Voigt și respectiv "tensionării uniforme" - în sens Reuss [11-12]. Prin interpretarea acestor aproximații ca reflectare a unor interacțiuni de cuplaj morfologic - Π (în paralel) și respectiv -Σ (în serie) specifice, se poate realiza o unificare satisfăcătoare a schemelor de modelare reologică.

a. Cuplajul morforeologic –Π corespunde aproximației deformării uniforme (în sens Voigt), definită prin relațiile:

$$\varepsilon_{(\Pi)} = \varepsilon_a = \varepsilon_b$$
$$\sigma_{(\Pi)} = v_a\sigma_a + v_b\sigma_b \tag{2.1}$$

între variabilele reologice naturale ale compozitului și componenților, specificați prin fracțiile de volum $v_a$, $v_b$ ($v_a + v_b = 1$). Având în vedere că operatorii reologici ai componenților sunt $P_a$, $Q_a$ și respectiv $P_b$, $Q_b$, rezultă că "starea reologică - Π" a compozitului binar *a/b* este descrisă de operatorii reologici:

$$P_{(\Pi)} = P_a P_b$$
$$Q_{(\Pi)} = v_a P_b Q_a + v_b P_a Q_b \tag{2.2}$$

Ținând seama de forma operatorilor reologici fundamentali corespunzători cuplajului morfo - reologic – Π, rezultă:

$$P_{(\Pi)}(a/b) = P_{(\Pi)}(b/a),\ Q_{(\Pi)}(a/b) = Q_{(\Pi)}(b/a) \tag{2.3}$$

Așadar, ca urmare a simetriei operatorilor reologici $P_{(\Pi)}$, $Q_{(\Pi)}$ ai compozitului binar în raport cu permutarea componenților, rezultă o proprietate bine definită de invarianță morforeologică. În plus, se constată că $P_{(\Pi)}$ este independent de compoziție, în timp ce $Q_{(\Pi)}$ este controlat de aceasta. În sfârșit, se observă că în cazul cuplajului morfologic de tipul Π este caracteristică o lege de aditivitate directă pentru modulul reologic, $\mathcal{M}$,

$$\mathcal{M}_{(\Pi)} = v_a\mathcal{M}_a + v_b\mathcal{M}_b \tag{2.4}$$

b. Cuplajul morforeologic -Σ corespunde aproximației tensionării uniforme (în sens Reuss), definită prin relațiile:

$$\sigma_{(\Sigma)} = \sigma_a = \sigma_b$$
$$\varepsilon_{(\Sigma)} = v_a\varepsilon_a + v_b\varepsilon_b \tag{3.1}$$

între variabilele reologice naturale ale compozitului și componenților. În consecință, "starea reologică –Σ" a compozitului binar a/b este descrisă de operatorii reologici:

$$P_{(\Sigma)} = v_a P_a Q_b + v_b P_b Q_a$$
$$Q_{(\Sigma)} = Q_a Q_b \tag{3.2}$$

Având în vedere forma operatorilor reologici fundamentali corespunzători cuplajului morfo-reologic –Σ, rezultă:

$$P_{(\Sigma)}(a/b) = P_{(\Sigma)}(b/a),\ Q_{(\Sigma)}(a/b) = Q_{(\Sigma)}(b/a) \tag{3.3}$$

Prin urmare, în virtutea simetriei operatorilor reologici $P_{(\Sigma)}$, $Q_{(\Sigma)}$ ai compozitului binar în raport cu permutarea componenților, se constată o proprietate specifică de invarianță morforeologică. În plus, se remarcă dependența lui $P_{(\Sigma)}$ de compoziție, respectiv independența de compoziție în cazul lui $Q_{(\Sigma)}$. În sfârșit, se observă că pentru cuplajul morfologic de tipul $\Sigma$ este caracteristică o lege de amestec de aditivitate directă pentru complianță, $\mathcal{J}$,

$$\mathcal{J}_{(\Sigma)} = v_a \mathcal{J}_a + v_b \mathcal{J}_b \tag{3.4}$$

**Reguli de selecție morforeologice**

Forma ecuațiilor reologice fundamentale (2.2), (3.2) corespunzătoare celor două interacțiuni de cuplaj - $\Pi$ și respectiv $\Sigma$ - permite descrierea cantitativă a stărilor reologice specifice cuplajelor fundamentale. În acest scop se apelează la identificatorii m, n ai stărilor reologice ale compozitului și respectiv componenților.

a. Cuplajul morforeologic - $\Pi$.

Ținând seama de forma operatorilor reologici fundamentali $P_{(\Pi)}$, $Q_{(\Pi)}$, evidențiată de realațiile (2.2), rezultă:

$$\begin{aligned} m_{(\Pi)} &= m_a + m_b \\ n_{(\Pi)} &= \max.\,(n'_{(\Pi)}, n''_{(\Pi)}) \end{aligned} \tag{2.5}$$

unde:

$$n'_{(\Pi)} = m_a + n_b,\ n''_{(\Pi)} = m_b + n_a$$

Prin urmare, starea reologică - $\Pi$ a compozitului binar a/b, obținută ca rezultat al "interacțiunii - $\Pi$" (controlată morfologic) a stărilor reologice ale componenților, se poate considera ca fiind generată conform reprezentării:

$$a^{n}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(\mathcal{M})} (a/b)^{n_{(n)}}_{m_{(n)}} \tag{2.6}$$

unde $m_{(\Pi)}$, $n_{(\Pi)}$ se exprimă în funcție de $m_a$, $n_a$ și respectiv $m_b$, $n_b$ prin regulile de selecție (2.4).

b. Cuplajul morforeologic - $\Sigma$.

Având în vedere forma operatorilor reologici fundamentali $P_{(\Sigma)}$, $Q_{(\Sigma)}$, conform (3.2), rezultă:

$$\begin{aligned} m_{(\Sigma)} &= \max.\,(m'_{(\Sigma)}, m''_{(\Sigma)}) \\ n_{(\Sigma)} &= n_a + n_b \end{aligned} \tag{3.5}$$

unde:

$$m'_{(\Sigma)} = m_a + n_b,\ m''_{(\Sigma)} = m_b + n_a$$

În consecință, starea reologică - $\Sigma$ a compozitului binar a/b, obținută ca rezultat al "interacțiunii - $\Sigma$" (controlată morfologic) a stărilor reologice ale componenților, se poate considera ca fiind generată conform reprezentării:

$$a^{n}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(\Sigma)} (a/b)^{n_{\Sigma}}_{m_{(\Sigma)}} \tag{3.6}$$

unde $m_{(\Sigma)}$, $n_{(\Sigma)}$ se exprimă în funcție de $m_a$, $n_a$ și respectiv $m_b$, $n_b$ prin regulile de selecție (3.5).

Cuplajele morforeologice fundamentale descrise de "reacțiile reologice" (2.6) și respectiv (3.6) se bucură, datorită relațiilor (2.3) și respectiv (3.3) ale operatorilor reologici, de proprietatea generală:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} = b^{n_b}_{m_b} + a^{n_a}_{m_a} \tag{4}$$

care se interpretează, din punctul de vedere al proprietăților reologice, prin realizarea unei aceleiași stări reologice bine definite a compozitului, în virtutea interacțiunii morforeologice nemijlocite a componenților.

Regulile de selecție (2.5), (3.5) evidențiază diferențierea semnificativă a dependenței ordinului corespunzător stării reologice a compozitului de tipul concret al interacțiunii de cuplaj morforeologic și constituie, în același timp, o cuantificare a stării reologice efective a compozitului ținând seama de stările reologice corespunzătoare componenților. Aceste relații se reduc, formal, la o reprezentare pe baza valorilor "parametrilor" de cuplaj specifici $(\Pi)_i$ și respectiv $(\Sigma)_i$ (i=1...,4) care intervin în regulile de

selecție Π, (2.3) și respectiv Σ, (3.3). Astfel:

$$m_{(.)} = (.)_1 m_a + (.)_2 m_b + (.)_3 n_a + (.)_4 n_b \quad (2.7)$$

$$n_{(.)} = (.)_1 m_a + (.)_2 m_b + (.)_3 n_a + (.)_4 n_b \quad (3.7)$$

unde (.) semnifică (Π) sau (Σ), (tabele 1.1 și 1.2)

**Tabelul 1.1**

| $(\Pi)_i$ | $m_a$ | $m_b$ | $n_a$ | $n_b$ |
|---|---|---|---|---|
| $m$ | 1 | 1 | 0 | 0 |
| $n'$ | 1 | 0 | 0 | 1 |
| $n''$ | 0 | 1 | 1 | 0 |

**Tabelul 1.2**

| $(\Sigma)_i$ | $m_a$ | $m_b$ | $n_a$ | $n_b$ |
|---|---|---|---|---|
| $m$ | 1 | 0 | 0 | 1 |
| $n'$ | 0 | 1 | 1 | 0 |
| $n''$ | 0 | 0 | 1 | 1 |

**Stări reologice permise și interzise**

Stabilirea explicită, în cazul unui compozit binar cu componenți a căror stare reologică aparține spectrului comportării vâscoelastice lineare, a stării reologice corespunzătoare interacțiunilor de cuplaj fundamentale, se exemplifică, în cele ce urmează, prin luarea în considerare a unor stări definite prin modele reologice tipice:

- {H}, de tip Hooke ($m = 0$, $n = 0$);
- {KV}, de tip Kelvin - Voigt ($m = 0$, $n = 1$),
- {Z}, de tip Zener ($m = 1$, $n = 1$),
- {A}, de tip Alfrey ($m = 1$, $n = 2$);
- {B}, de tip Brankov ($m = 2$, $n = 2$).

În virtutea relațiilor de simetrie caracteristice (2.3) și (3.3), rezultă că din cele 5 x 5 = 25 de cazuri posibile se obțin 5 + (25-5):2 = 15 cazuri distincte, însă pentru a exista posibilitatea comparării diferitelor tipuri de cuplaje se includ în tabelul stărilor reologice toate cele 25 de cazuri (tabelul 2). Desigur, prin comportări reologice de același tip se subînțeleg stări reologice, descrise de ecuații reologice de același ordin, dar cu parametri reologici diferiți. Pentru evidențierea modului concret de obținere a regulilor de selecție sunt prezentate și mărimile pe baza cărora se stabilește în mod efectiv ordinul stării reologice a compozitului ținând seama de ordinele corespunzătoare stărilor reologice ale componenților, conform relațiilor (2.5) și (3.5).

Considerarea unor modele tipice simple de comportare de solid vâscoelastic linear permite evidențierea nemijlocită a particularităților stării reologice a compozitului, respectiv identificarea numărului, principial posibil, de procese de relaxare și respectiv retardare, inclusiv a modului în care timpii caracteristici (sau frecvențele caracteristice) ai compozitului reflectă caracteristicile proceselor specifice componenților. În plus, posibilitatea unei evaluări preliminare a stărilor reologice permise duce la identificarea, de la bun început, a particularităților influenței potențiale a variabilelor reologice specifice, oferind informații relevante privind criteriile practice de alegere a componenților și respectiv a morfologiei, pentru obținerea unui compozit cu proprietăți impuse.

**Tabelul 2**

| Nr crt | Compozit | $m_a$ | $n_a$ | $m_b$ | $n_b$ | $m_a+m_b$ | $n_a+n_b$ | $m_b+n_a$ | $n_a+n_b$ | $m_{(\Pi)}$ | $n_{(\Pi)}$ | $m_{(\Sigma)}$ | $n_{(\Sigma)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H/H | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | H/KV | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | KV/H | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | H/Z | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | Z/H | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | H/A | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 7 | A/H | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 8 | H/B | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 9 | B/H | 2 | 2 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 10 | KV/KV | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| 11 | KV/Z | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 12 | Z/KV | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 13 | KV/A | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 14 | A/KV | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 15 | KV/B | 0 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 16 | B/KV | 2 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 17 | Z/Z | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 18 | Z/A | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 19 | A/Z | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 20 | Z/B | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 21 | B/Z | 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 22 | A/A | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| 23 | A/B | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 24 | B/A | 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 25 | B/B | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

Prin urmare, în cazul compozitului binar rezultă, conform datelor prezentate în tabelul 2, un număr bine definit de cazuri posibile (respectiv distincte). Astfel, pentru cuplajul fundamental - Π, se obține o singură stare reologică permisă (0 0), 3(2) stări (0 1), 2(1) stări (1 1), 6(3) stări (1 2), 3(2) stări (2 2), 5 (3) stări (2 3), 2(1) stări (3 3), 2(1) stări (3 4) și respectiv o stare (4 4). Pe de altă parte, cuplajul fundamental -Σ conduce, în general, la o stare reologică permisă (0 0), 4(2) stări (1 1), o stare (1 2), 7(4) stări (2 2), 2(1) stări (2 3), 6(3) stări (3 3), o stare (3 4) și respectiv 3(2) stări (4 4), în timp ce starea (0 1) constituie o stare reologică interzisă.

Efectele reologice de tip cantitativ sau calitativ [10], [11] constituie consecințe nemijlocite ale interacțiunilor de cuplaj, starea reologică a compozitului putând să difere cantitativ sau calitativ de stările reologice ale componenților. Astfel, în cazul cuplajului - Π, corespunzător doar comportării elastice a componenților rezultă o stare reologică de tip elastic (efect cantitativ); în restul cazurilor - când ambii componenți se caracterizează prin comportări reologice de ordinul (0 1), (1 1), (1 2) și (2 2) se obțin stări reologice ale compozitului calitativ mai complexe decât cele ale componenților. Situația este similară și în cazul compozitelor {KV}/{Z}, {KV}/{B}, {Z}/{A}, {Z}/{B} și {A}/{B} în timp ce pentru compozitele {H}/{KV}, {H}/{Z}, {H}/{A}. {H}/{B}, {KV}/{A}, prin cuplajul morfologic - Π al stărilor reologice ale componenților rezultă stări reologice similare calitativ cu cele ale componentului cu starea reologică mai complexă.

Pe de altă parte, în cazul cuplajului - Σ, conform regulilor de selecție, numai pentru compozitul {H}/{H} starea reologică a compozitului este similară calitativ cu cea a ambilor componenți, iar pentru compozitele {H}/{Z} și {H}/{B} starea reologică a compozitului este similară cu starea componentului cu comportare reologică mai complexă. Exceptând aceste cazuri, în care efectele reologice rezultate în urma interacțiunilor de cuplaj morforeologic sunt de tip cantitativ, în restul cazurilor - {H}/{KV}, {H}/{A}, {KV}/{Z}, {KV}/{A}, {KV}/{B}, {Z}/{Z}, {Z}/{A}, {Z}/{B}, {A}/{B}, precum și atunci când ambii componenți sunt de tipul {KV}, {Z}, {A} și {B} se obțin pentru compozitul binar stări reologice calitativ mai complexe decât cele ale componenților.

În consecință, particularitatea distinctivă a abordării fenomenologice pe baza utilizării tehnicii operatorilor reologici constă în posibilitatea identificării celei mai avantajoase legi de amestec pentru un tip distinct, bine definit, de stare reologică.

## Concluzii

Interpretarea relațiilor existente între variabilele reologice naturale ale compozitului, pe de o parte, și cele ale componenților, pe de altă parte, ca expresie fenomenologică a unor interacțiuni specifice de cuplaj morforeologic, permite aprofundarea consecințelor aplicării - în cazul comportării vâscoelastice lineare - a tehnicii operatorilor reologici. Astfel, pe baza legilor de comportare reologică este posibil ca printr-o analiză adecvată să se identifice, corespunzător cuplajelor morfologice fundamentale - Π și respectiv -Σ, existența unor reguli de selecție bine definite care determină, în ultimă instanță, starea reologică permisă a compozitului.

Cuplajele fundamentale corespund de fapt interacțiunii directe a componenților, diversitatea și complexitatea morfologiilor compozitelor reale implicând, în mod firesc, contribuția unei multitudini de cuplaje la diferite niveluri, care trebuie evaluate și ponderate în concordanță cu particularitățile fizice și chimice ale compozitului.

## Bibliografie


1. ASHTON, J.E., HALPIN, J.C. și PETIT, P. H., Primer on Composite Materials: Analysis, Technomic, Westport, 1969
2. CHRISTENSEN, R. A., Mechanics of Composite Materials, Wiley, New York, 1979
3. SOKOLOVSKAIA, E. M. și GUZEI, L.S., Fizikohimia Kompoziționîh Materialov, Izd. Mosk. Univ., Moskva, 1978
4. RABOTNOV, Yu. N., Mehanika Deformiruemovo Tverdovo Tela, Nauka, Moskva, 1988
5. KRAWIETZ, A., Matherialtheorie, Springer, Berlin, 1986
6. ALTENBACH, H., Werkstoffmechanik, Deutscher Vlg. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993
7. LANDAU, L. și LIFCHITZ, E., Théorie de l'élasticité, Mir, Moscou, 1990
8. *** Matériaux Composites, Teknea, Marseille, 1989
9. GAY, D., Matériaux Composites, Hermes, Paris, 1991
10. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 5, 1981, p. 423; Inter. Chem. Eng., **34**, nr. 1, 1994, p. 114
11. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Polymer Bull., Berlin, **2**, 1980, p. 727
12. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 6, 1981, p. 530; Inter. Chem. Eng. **34**, nr. 1, 1994, p. 127


Intrat în redacție: 15 V 1995

NICOLAE SUTIMAN
GAVRIL NIAC

# Contribuţii privind influenţa temperaturii şi timpului de contact între faze la absorbţia $NO_2$ în apă

C.Z.: 661.984

*This paper is studying the temperature and phase - contact time (i.e. gas-liquid contact time) influence, at the 5% $NO_2$ + 95% air adsorbtion in water. The conversion degree was followed up, and then the adsorbtion degree, the conversion constant and rate, the apparent activation energy and reaction order were calculated.*

Datorită importanţei pe care o are absorbţia dioxidului de azot ($NO_2$) în apă şi soluţii apoase atât pentru industria de îngrăşăminte chimice şi farmaceutică pe de o parte, cât şi pentru menţinerea sănătăţii mediului înconjurător pe de altă parte, în această lucrare se aduc unele contribuţii, pentru o cunoaştere mai bună a acestui fenomen.

Din multitudinea reacţiilor parţiale, care descriu absorbţia dioxidului de azot şi care pot fi scrise [1], multe dintre ele având loc atât în fază gazoasă, cât şi în fază lichidă, cele care reprezintă cel mai bine procesul de absorbţie sunt acelea care presupun reacţia cu apa a tetroxidului de azot ($N_2O_4$), a produşilor săi de disociere şi într-o foarte mică măsură a trioxidului de azot ($N_2O_3$) [2].

Procesul este foarte complex deoarece în faza gazoasă şi în funcţie de condiţiile de temperatură sau oxidare în sistem pot exista atât dioxid de azot, cât şi tetroxid de azot [3].

În condiţiile normale de absorbţie, înţelegând prin aceasta temperaturi scăzute, absorbţia se realizează majoritar prin participarea tetroxidului şi dioxidului de azot, participarea trioxidului de azot fiind neglijabilă [4-5].

Cu studiul reacţiilor dioxidului de azot, atât în fază gazoasă cât şi în fază lichidă, s-au ocupat mulţi cercetători dintre care merită să fie menţionate contribuţiile lui H.G. Pirckl [6].

## Partea experimentală

În vederea realizării scopului propus, pentru experimentare s-a utilizat o instalaţie tip coloană de absorbţie cu umplutură cu bile cu un singur strat, umplutura având rolul de distribuire şi uniformizare a fazei gazoase, de mărire a suprafeţei de contact între cele două faze, concomitent cu realizarea unui timp de contact gaz-lichid optim, dând posibilitatea în acelaşi timp realizării mai multor viteze de curgere a gazului (fig. 1).

Principalele caracteristici ale coloanei de absorbţie sunt următoarele:

| | |
|---|---|
| - diametrul coloanei de absorbţie, m; | 0,1 |
| - înălţimea totală a coloanei, cm; | 170,51 |
| - în umplutură; | 150 |
| - în blazul coloanei; | 17,74 |
| - deasupra coloanei; | 7,77 |
| - suprafaţa liberă pe secţiunea coloanei, $cm^2$; | 35 |
| - debitul de curgere a amestecului gazos, l/s; | 0,35-1,05 |

Ing. NICOLAE SUTIMAN şi prof. dr. GAVRIL NIAC, S.C. Arva, Craiova

- concentrația $NO_2$ în gaz la intrarea în coloană, presiuni parțiale; 0,05
- temperatura de lucru, °C; 20-60
- volum lichid absorbant, $cm^3$; 7850
- d.c. în umplutură; 6240
- fracția de goluri; 0,53
- presiunea la baza coloanei, atm.; 1,2
- presiunea la vârful coloanei atm.; 1,0
- volum gaz, l; 210

Pentru debitele folosite s-au realizat diferiți timpi de contact între faze.

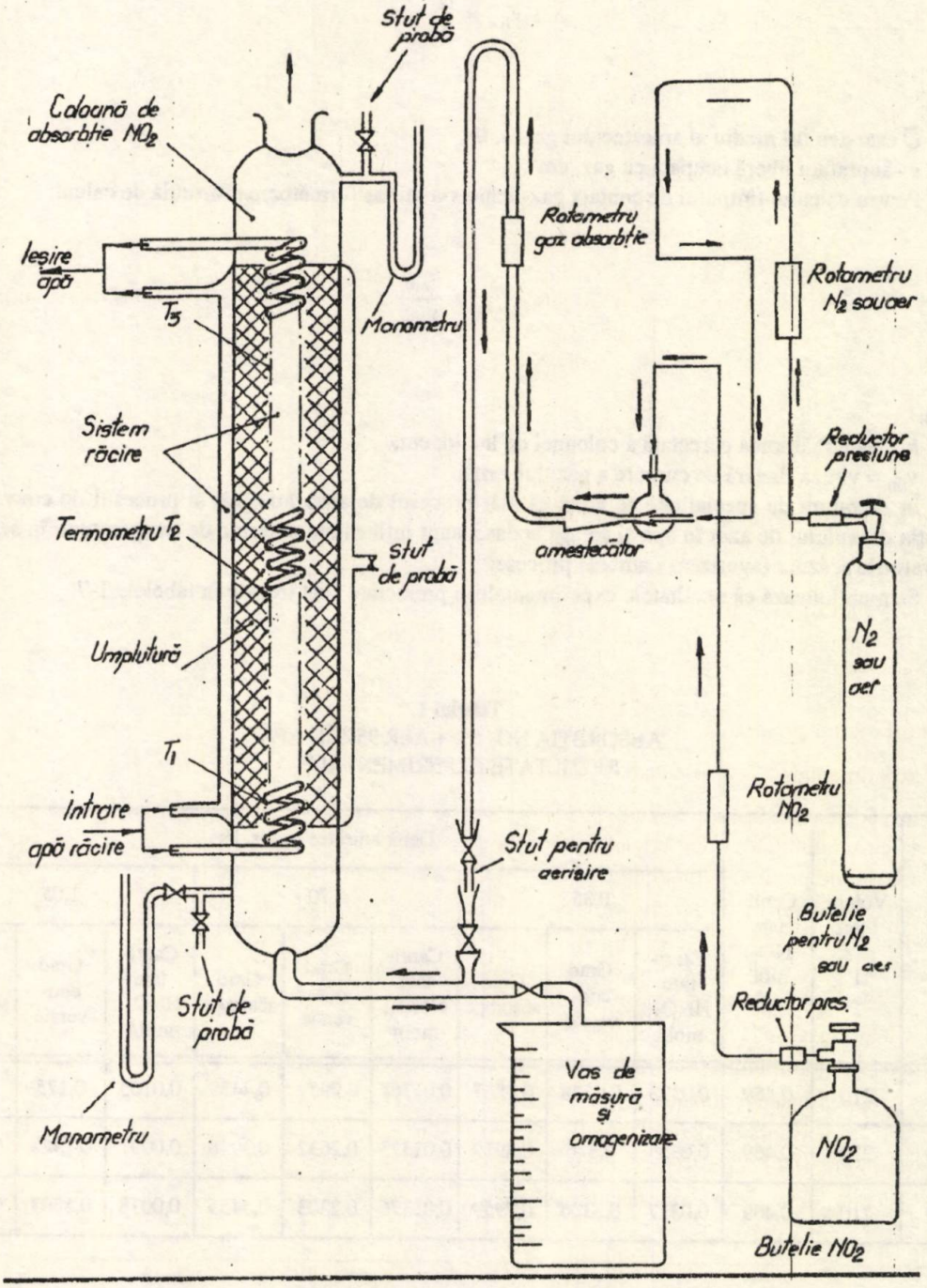



Fig. 1. Instalație experimentală pentru studiul absorbției $NO_2$

**Rezultate şi discuţii**

La absorbţia dioxidului de azot în apă şi soluţii apoase se realizează două feluri de timp de contact şi anume: timp de contact lichid-gaz şi timp de contact gaz-lichid.

Timpul de contact lichid-gaz este definit ca timpul în care lichidul este în contact direct cu gazul până la trecerea întregii cantităţi de gaz.

La absorbţia dioxidului de azot în apă şi soluţii apoase este hotărâtor timpul de contact gaz-lichid, definit ca timpul necesar unui element de volum al gazului pentru a traversa coloana.

El depinde de înălţimea coloanei de lichid şi viteza de curgere a gazului.

Pentru viteza lineară de curgere a gazului s-a utilizat următoarea relaţie de calcul:

$$v_{lin} = \frac{\overline{Q}}{s} \tag{1}$$

în care:

$\overline{Q}$ este debitul mediu al amestecului gazos, l/s;

$s$ - suprafaţa liberă ocupată cu gaz, $cm^2$.

Pentru calculul timpului de contact gaz-lichid s-a utilizat următoarea formulă de calcul:

$$tc_{(g-l)} = \frac{h_{col}}{v_{lin}} \tag{2}$$

în care:

$h_{col}$ este înălţimea corectată a coloanei de lichid, cm;

$v_{lin}$ = viteza lineară de curgere a gazului, cm/s.

În literatura de specialitate se arată că atât procesul de absorbţie, cât şi procesul de conversie la absorbţia dioxidului de azot în apă şi soluţii apoase, sunt influenţate puternic de temperatură, în sensul că temperaturile scăzute favorizează ambele procese.

Se menţionează că rezultatele experimentale şi prelucrate sunt trecute în tabelele 1-7.

**Tabelul 1**

ABSORBŢIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

REZULTATE EXPERIMENTALE

| Temp., °C | Volum total gaz, l | Cantitate $NO_2$, mol. | Debit amestec gazos, l/s | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,35 | | | 0,70 | | | 1,05 | | |
| | | | Cantitate $HNO_3$, mol/l | Grad conversie | Grad absorbţie | Cantitate $HNO_3$, mol/l | Grad conversie | Grad absorbţie | Cantitate $HNO_3$, mol/l | Grad conversie | Grad absorbţie |
| 20,1 | 210 | 0,469 | 0,0393 | 0,6578 | 0,9867 | 0,01768 | 0,2959 | 0,4439 | 0,0105 | 0,175 | 0,263 |
| 39,9 | 210 | 0,469 | 0,0355 | 0,546 | 0,8919 | 0,01573 | 0,2632 | 0,3948 | 0,0091 | 0,1528 | 0,2292 |
| 59,9 | 210 | 0,469 | 0,0317 | 0,5306 | 0,7959 | 0,01376 | 0,2303 | 0,3455 | 0,0078 | 0,1303 | 0,1954 |

**Tabelul 2**

DEPENDENȚA GRADULUI DE CONVERSIE DE TIMPUL DE CONTACT
LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| Variabile | Debit amestec gazos, l/s | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,35 | | | 0,70 | | | 1,05 | | |
| | Temperatura, °C | | | Temperatura, °C | | | Temperatura, °C | | |
| | 20,1 | 39,9 | 59,9 | 20,1 | 39,9 | 59,9 | 20,1 | 39,9 | 59,9 |
| $t_c$ g-l | 4,764 | 4,728 | 4,686 | 2,361 | 2,342 | 2,321 | 1,57 | 1,56 | 1,544 |
| grad conversie | 0,6578 | 0,5946 | 0,5306 | 0,2959 | 0,2632 | 0,2303 | 0,175 | 0,1528 | 0,1303 |
| grad absorbție | 0,9867 | 0,8919 | 0,7959 | 0,4439 | 0,3948 | 0,3455 | 0,263 | 0,2292 | 0,1954 |

**Tabelul 3**

DATE PRIVIND DEPENDENȚA CONVERSIEI DE TIMPUL DE CONTACT
LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| Temperatura, °C | $a$ | $b$ | $R$ | $s_0$ | $s_b$ | % din $b$ | $s_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,1 | $-6{,}15.10^{-2}$ | 0,15102 | 0,9999 | $1{,}045.10^{-3}$ | $4{,}44.10^{-4}$ | 0,29 | $1{,}42.10^{-3}$ |
| 39,9 | $-6{,}37.10^{-2}$ | 0,13925 | 0,9999 | $8{,}89.10^{-3}$ | $3{,}8.10^{-4}$ | 0,27 | $1{,}2.10^{-3}$ |
| 59,9 | $-6{,}58.10^{-2}$ | 0,1273 | 0,9999 | $7{,}79.10^{-3}$ | $3{,}41.10^{-4}$ | 0,26 | $1{,}07.10^{-3}$ |

**Tabelul 4**

EVOLUȚIA CONSTANTEI DE VITEZĂ DE CONVERSIE,
A VITEZEI DE CONVERSIE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI A ORDINULUI DE REACȚIE
LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| Temperatura, °C | $k$, $s^{-1}$ | $r$, atm/s | $n$ |
|---|---|---|---|
| 20,1 | 0,128 | $9{,}06.10^{-3}$ | 0,941 |
| 39,9 | 0,116 | $8{,}355.10^{-3}$ | 0,935 |
| 59,9 | 0,107 | $7{,}638.10^{-3}$ | 0,938 |

**Tabelul 5**

DEPENDENȚA VITEZEI DE CONVERSIE DE *TK*
LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| $a$ | $b$ | $R$ | $s_0$ | $s_b$ | % din $b$ | $s_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1{,}946.10^{-2}$ | $-3{,}55.10^{-5}$ | - 0,9999 | $1{,}195.10^{-4}$ | $4{,}228.10^{-6}$ | 0.119 | $1{,}325.10^{-3}$ |

**Tabelul 6**

DEPENDENȚA ln $K$ DE $1/TK$ LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| $a$ | $b$ | $R$ | $s_0$ | $s_b$ | % din $b$ | $s_a$ | $E_{ap}$, kJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -3,5583 | 0,4405 | 0,9999 | $4,1.10^{-3}$ | $1,424.10^{-2}$ | 3,2 | $4,56.10^{-2}$ | -3,65 |

**Tabelul 7**

PRIVIND EVOLUȚIA FORȚEI DE ABSORBȚIE LA BAZA COLOANEI LA ABSORBȚIA $NO_2$ 5% + AER 95% ÎN APĂ

| | Temperatura, °C | | |
|---|---|---|---|
| | 20,1 | 39,9 | 59,9 |
| Presiune parțială a $NO_2$ | | | |
| - în gazul inițial $y_i$ | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| - în gazul final $y_f$ | 0,0008 | 0,0065 | 0,0122 |
| Fracția molară a $NO_2$ | | | |
| - în gazul inițial $y_i$ ' | 0,06382 | 0,06382 | 0,06382 |
| - în gazul final $y_f$ ' | 0,0008 | 0,0065 | 0,0123 |
| Forța medie a absorbției $\bar{Y}$ | 0,0143 | 0,025 | 0,0312 |
| Forța de absorbție la baza coloanei $Y_b$ | 0,0495 | 0,0388 | 0,326 |

În urma analizelor datelor înscrise în tabelul 2 rezultă că gradul de conversie cel mai ridicat este favorizat de cea mai scăzută temperatură din setul de trei temperaturi la care s-au efectuat experimentele și, pe măsură ce temperatura crește, conversia scade.

Scăderea conversiei, odată cu creșterea temperaturii, este efectul scăderii forței de absorbție la baza coloanei așa cum o demonstrează datele din tabelul 7.

Dacă se admite ca această forță ($\Delta Y_b$) este exprimată în unități de fracții molare, atunci pentru calculul ei s-au folosit următoarele relații:

$$\Delta Y_b = \bar{y'}_i - \Delta\bar{Y} \tag{3}$$

în care:

$\Delta\bar{Y}$ este forța medie a procesului de absorbție și este egală cu:

$$\Delta\bar{Y} = \frac{y'_i - y'_f}{ln\frac{y'_i}{y'_f}} \tag{4}$$

În urma analizei datelor înscrise în tabelul 7 se constată că într-adevăr la temperatura de 20°C se realizează cea mai mare forță de absorbție la baza coloanei și, pe măsură ce temperatura crește, această forță scade și ca efect, așa cum rezultă din datele trecute în tabelul 2, scade și gradul de conversie.

Odată cu creșterea temperaturii se produce și scăderea vitezei de conversie, așa cum rezultă din interpretarea datelor înscrise în tabelul 4.

Dependența vitezei de conversie de temperatură este liniară după cum o dovedesc datele înscrise în tabelul 5, cu un coeficient de corelație $R$= -0,9999.

Constanta vitezei de conversie are aceeași evoluție și dependență față de temperatură, așa cum rezultă în urma analizei datelor din tabelul 6.

Procesul de absorbție și conversie este favorizat de temperaturi scăzute din următorul motiv:

dioxidul de azot dimerizează foarte rapid, echilibrul reacției de dimerizare stabilindu-se, de asemenea, foarte rapid, în $10^{-4}$ s și procesul este favorizat de scăderea temperaturii.

Aplicând relația:

$$K = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} \tag{5}$$

rezultă că la concentrația de 0,06 atm $NO_2$ în gaz (exprimată în presiuni parțiale), presiunea parțială a dimerului $N_2O_4$ la temperatura de 20°C este de 0,039 atm.

Dimerul $N_2O_4$ este foarte instabil și, pe măsură ce se formează, are loc și un proces de disociere.

Dacă relația 6 este adevărată

$$\frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}} = 0,5864 \cdot 10^{-9} \cdot e^{6891,6/T} \tag{6}$$

atunci, după disociere la temperatura de 20°C în funcție de concentrația folosită, presiunea parțială a dimerului va fi egală cu 0,035 atm.

Din cele arătate rezultă că pentru temperatura de 20°C raportul $NO_2/N_2O_4$ este favorabil concentrației dimerului și absorbția dioxidului de azot se realizează în majoritate sub forma dimerului său, participarea dioxidului de azot ca atare fiind mică.

Coeficientul de transfer de masă al dimerului $N_2O_4$ este de 1,41 ori mai mic decât cel al dioxidului de azot dar, masa sa fiind de două ori mai mare, rezultă că absorbția dimerului $N_2O_4$ este de 1,42 ori mai mare pe unitatea de timp contact decât absorbția dioxidului de azot ca atare.

După opinia autorilor acestea sunt unele din cauzele care fac ca la temperatura de 20°C să se realizeze o viteză de conversie ridicată.

Creșterea temperaturii la 40°C face ca raportul $NO_2/N_2O_4$ să se modifice în favoarea dioxidului de azot.

Aplicând relațiile 5 și 6 pentru temperatura de 40°C rezultă că presiunea parțială a dimerului scade foarte mult ($p_{N2O4}$ = 0,0086, iar după disociere $p_{N2O4}$ = 0,0077).

Toate acestea fac ca participarea dimerului $N_2O_4$ să scadă mult și, în aceeași proporție, să crească participarea dioxidului de azot ca atare, având drept consecință scăderea conversiei și a vitezei de conversie deoarece coeficientul de transfer de masă al dioxidului de azot deși este de 1,41 ori mai mare decât cel al dimerului său, masa sa fiind de două ori mai mică, absorbția sa reprezintă 0,71 din absorbția dimerului $N_2O_4$ pe unitatea de timp contact.

În afara celor arătate, creșterea temperaturii are ca efect creșterea cantității de apă sub formă de vapori cu care dioxidul de azot va reacționa și va duce la apariția cetei acide care, deși în concentrație mică, fiind deasupra punctului de rouă, se găsește dispersată în faza lichidă înrăutățind condițiile de absorbție.

Creșterea temperaturii de absorbție la 60°C face ca fenomenele descrise pentru temperatura de 40°C să se amplifice și mai mult având ca rezultat scăderea și mai accentuată a vitezei de conversie.

Alături de temperatură, un alt factor care influențează absorbția și conversia dioxidului de azot în apă, este timpul de contact între faze, fiind vorba de timpul de contact gaz-lichid.

Din analiza datelor înscrise în tabelul 2 rezultă că la o absorbție și conversie ridicată pentru aceeași viteză de curgere a gazului corespunde timpul de contact cel mai mare și pe măsură ce conversia scade ca efect al creșterii temperaturii, odată cu ea scade și timpul de contact între faze.

Creșterea vitezei de curgere a gazului, așa cum rezultă din interpretarea datelor din tabelul 2, are ca efect micșorarea timpului de contact între faze și odată cu el și micșorarea conversiei pentru aceeași temperatură de absorbție.

Dependența conversiei de timpul de contact este liniară, așa cum rezultă din interpretarea datelor înscrise în tabelul 3, cu un coeficient de corelație $R$ = 0,9999.

În urma analizei și interpretării datelor înscrise în tabelul 6 rezultă că în cazul absorbției dioxidului

de azot în apă, energia aparentă de activare ($E_{ap}$) are valoare negativă arătând prin aceasta existența unor procese exoterme aproape de echilibru implicate cu un rol hotărâtor în mecanismul de reacție.

## Concluzii

Atât absorbția, cât și conversia $NO_2$ în apă sunt favorizate de temperaturi scăzute, creșterea acesteia având ca efect scăderea ambelor procese.

Dependența vitezei de conversie de temperatură este liniară cu un coeficient de corelație $R = -0,9999$.

Procesul de absorbție și conversie a $NO_2$ este, de asemenea, influențat de timpul de contact între faze.

Dependența conversiei de timpul de contact este, de asemenea, liniară.

Energia aparentă de activare are valoare negativă explicată prin existența unor procese exoterme aproape de echilibru implicate în mecanismul reacției.

*Notații folosite*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $t_c$ *g-l* | = timpul de contact gaz-lichid, s; | $v_{lin}$ | = viteza lineară de curgere a gazului; |
| *a, b* | = coeficienții dreptei de regresie; | $\bar{Q}$ | = debitul mediu al amestecului gazos, l/s; |
| *R* | = coeficient de corelație; | *s* | = suprafața liberă din secțiunea coloanei ocupată de gaz, $cm^2$; |
| $s_0$ | = abaterea medie pătratică a conversiei; | $h_{col}$ | = înălțimea coloanei de lichid, cm; |
| $s_b$ | = abaterea medie pătratică a pantei; | $\bar{Y}$ | = forța medie de absorbție în coloană; |
| % din *b* | = procent din pantă; | $Y_b$ | = forța de absorbție la baza coloanei; |
| $s_a$ | = abaterea medie pătratică a ordonatei în origine; | $y_i$ | = presiunea parțială a $NO_2$ în gazul inițial; |
| *k* | = constanta vitezei de conversie, $s^{-1}$; | $y_f$ | = presiunea parțială a $NO_2$ în gazul final; |
| *r* | = viteza de conversie, atm/s; | $y_i'$ | = fracția molară a $NO_2$ în gazul inițial; |
| *n* | = ordinul de reacție; | $y_f'$ | = fracția molară a $NO_2$ în gazul final. |

## Bibliografie


1. TOMA, I., CONSTANTINESCU, A. și IOVI, A., Tehnica acidului azotic, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1965
2. AREND GREVE și JÜRGEN BODE, Chem. Ing. Tech., **66**, 1994, p. 220
3. WIEGAND, K.W. , SCHREIBLER, E., THIEMANN, M. , EIDAM, K. și WEISEILLER, W., Chem. Ing. Tech., **62**, nr. 6, 1990, p. 484
4. ANDREW, S.P.S. și HANSSON, D., Chem. Eng. Sci., **14**, 1962, p. 105
5. KRAMERS, H., BLIND, M. și SNOEK, P.P.E., Chem. Eng. Sci., **14**, 1961, p. 115
6. PIRCKL, H.G., Dissertation Univ. Erlangen, Nürenberg, 1992


Intrat în redacție: 12.XII.1994

ANGEL ALOMAN

# Substanţele pure în ştiinţă şi tehnologie

C.Z.: 66.017

*The material purity, the importance of pure substances for the materials science as well as for the top industries are studied thoroughly, in depth. The influence of impurities and network faults upon the ferrous, non ferrous metals and semiconductive materials proprieties and structure in assessed.*

**Puritatea şi ştiinţa materialelor**

Obţinerea şi studierea substanţelor pure este una din direcţiile principale ale materialologiei şi tehnologiei materialelor, care prezintă importanţă ştiinţifică, tehnică şi economică, permiţând valorificarea superioară a materiilor prime, creşterea gradului de prelucrare şi încorporarea în materiale a cât mai multă inteligenţă.

Materialologia trebuie să creeze teoria cantitativă a aliajelor, care să permită realizarea materialelor cu caracteristici dinainte stabilite.

Pentru a se putea stabili anticipat proprietăţile aliajelor, cunoscându-se proprietăţile componenţilor, trebuie să se descopere grupul de legi, teoreme, reguli fizico-chimice care, sub forma unor ecuaţii matematice, să descrie complexul funcţional multidimensional: proprietate - compoziţie chimică - impurităţi - structură -defecte.

Deoarece structura materialelor depinde de tehnologia de elaborare, prelucrare şi tratament trebuie determinate corelaţiile dintre concentraţiile componenţilor, parametrii tehnologici, parametrii structurali şi proprietăţi.

Defectele reţelei cristaline, tipul şi concentraţia lor, interacţiunea dintre defecte, interacţiunea dintre impurităţi şi defecte influenţează puternic asupra valorii proprietăţilor şi trebuie luate în considerare în teoria cantitativă a aliajelor.

Experimentul arată că şi concentraţii mici de impurităţi, pot schimba brusc proprietăţile substanţei. Impurităţile influenţează împrăştierea electronilor, oprirea şi blocarea dislocaţiilor şi a vacanţelor, se concentrează în jurul dislocaţiilor, la limitele blocurilor şi ale grăunţilor, determinând modificarea comportării materialului.

Pentru utilizarea deplină a proprietăţilor deja cunoscute ale materialelor şi pentru descoperirea de proprietăţi noi trebuie obţinute materiale cu grad avansat de puritate şi perfecţiune cristalină.

Orice substanţă îşi modifică proprietăţile sub influenţa impurităţilor.

În materiale obişnuite, unele proprietăţi şi unele fenomene sunt mascate de impurităţi.

Proprietăţile autentice, intrinseci, ale elementelor chimice şi ale aliajelor se dezvăluie numai atunci când acestea se află într-o stare de înaltă puritate.

Cercetările privind influenţa microelementelor de aliere şi a modificatorilor asupra structurii şi proprietăţilor se pot efectua corect numai dacă materialele iniţiale au fost obţinute în stare pură.

Pentru a putea obţine şi utiliza substanţe pure trebuie rezolvate cel puţin trei probleme:

Prof.dr.ing. ANGEL ALOMAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Ştiinţă şi Ingineria Materialelor

- tehnologia elaborării materialelor pure;
- tehnica şi metodica determinării concentraţiilor impurităţilor;
- tehnica şi metodica determinării proprietăţilor materialelor pure.

O concentraţie de impurităţi de ordinul $10^{-4}$% (1 ppm) şi chiar de ordinul $10^{-7}$% (1 ppb) poate influenţa asupra valorii proprietăţilor elementelor sau compuşilor chimici.

Sensibilitatea diferitelor proprietăţi la conţinutul de impurităţi şi la starea structurală este diferită.

Pentru stabilirea corelaţiilor compoziţie chimică - structură - proprietăţi în materiale de înaltă puritate şi perfecţiune cristalină trebuie utilizate proprietăţi puternic senzitiv-compoziţionale şi senzitiv-structurale.

În general, se poate afirma că este diferită influenţa:
- diferitelor impurităţi asupra unei anumite proprietăţi a substanţei date;
- unei impurităţi cu o concentraţie dată în diferite substanţe;
- unei impurităţi cu o concentraţie dată în aceeaşi substanţă cu stări structurale diferite;
- unei impurităţi cu o concentraţie dată asupra diferitelor proprietăţi ale unei substanţe date.

Din punct de vedere materialologic, o substanţă este pură dacă impuritatea are o concentraţie numită puritate limită, de la care proprietatea dată nu mai este influenţată de conţinutul de impurităţi. Deci purificarea ulterioară a substanţei nu modifică valoarea proprietăţii.

Valoarea purităţii depinde de natura substanţei, de structura substanţei, de natura impurităţii, de natura proprietăţii şi de sensibilitatea metodei de analiză a compoziţiei chimice.

Puritatea limită se deplasează spre concentraţii din ce în ce mai mici de impurităţi pe măsura dezvoltării ştiinţei şi tehnologiei, a aparatelor şi metodelor de analiză a compoziţiei şi proprietăţilor materialelor.

**Puritatea materialelor şi industria**

Industria de vârf cere materialelor proprietăţi greu realizabile sau combinaţii de proprietăţi incompatibile. Este permanentă, din ce în ce mai acută nevoia de noi materiale cu proprietăţi deosebite, de noi materiale compozite. Se profilează o specializare din ce în ce mai îngustă a materialelor.

În ultimele decenii a crescut importanţa tehnică, practică, a substanţelor pure, cu concentraţia impurităţilor $10^{-4}$-$10^{-11}$%, datorită cerinţelor industriilor atomice, aerospaţiale şi electronice.

În industria atomică sunt necesare metale pure începând cu materialul de bază, combustibilul nuclear, uraniul şi terminând cu materialele metalice de construcţie a diferitelor piese ale reactorului nuclear. Toate aceste materiale nu trebuie să absoarbă neutronii termici care menţin desfăşurarea reacţiei în lanţ. Neutronii termici produc fisiunea nucleelor de $U^{235}$. În urma fisiunii, pe lângă energia degajată şi utilizată în instalaţia energetică nucleară, se separă şi 2-3 neutroni termici care pot menţine reacţia de fisiune în lanţ, dacă cel puţin unul din neutroni provoacă o fisiune nucleară. De aceea, chiar în combustibilul nuclear nu trebuie să existe impurităţi care să absoarbă neutronii termici.

Capacitatea diferitelor elemente chimice de a absorbi neutroni termici se caracterizează prin secţiunea eficace de captură $S$, a neutronilor termici de către aceste elemente. Secţiunea eficace de captură poate diferi de $10^4$ - $10^5$ ori pentru diverse elemente chimice. Pentru realizarea reacţiei în lanţ este necesară purificarea combustibilului nuclear până la un conţinut redus de impurităţi cu $S$ mare (de exemplu: Cd, B, Hf).

Concentraţia totală de impurităţi în combustibilul nuclear trebuie să fie de maxim 0,03-0,04% gr (analiza efectuându-se pentru aproximativ 50 de elemente chimice).

În reactorii nucleari se acordă o mare atenţie purităţii materialelor de construcţie, care nu participă direct la reacţia nucleară. Este obligatorie purificarea metalelor Zr, Be, Al, Mg ş.a., utilizate în instalaţia nucleară. Zirconiul este un metal cu secţiune eficace de captură mică, cu temperatura de topire 1852°C, cu temperatura de fierbere 3580°C, cu coeficientul de dilatare mic care se foloseşte la constucţia învelişului pentru elementele care degajă căldura din reactorul nuclear. În stare naturală, zirconiul conţine (2-3)% Hf; raportul secţiunilor eficace de captură pentru Zr şi Hf este $(S_{Zr}/S_{Hf}) = 1/600$; de aceea, concentraţii foarte mici de Hf în Zr fac imposibilă utilizarea Zr în reactor.

Industria atomică cere un Zr purificat de Hf, ceea ce este dificil de realizat pentru că Hf este un analog chimic al Zr.

În prezent, 90% din zirconiu produs în lume este purificat de Hf şi alte impurităţi şi se utilizează în industria chimică.

La construcţia reactorilor nucleari sunt necesare oţeluri de înaltă calitate care conţin nichel şi în

aceasta există întotdeauna cobalt ca impuritate. Cobaltul are secţiune eficace de captură mare şi prin absorbţia neutronilor se obţine izotopul radioactiv $Co^{60}$ care este o sursă de radiaţii cu energie mare şi cu perioada de înjumătăţire de 5,3 ani. Formarea $Co^{60}$ este nedorită nu numai pentru că se pierd neutroni termici, ci şi pentru că piesele din aceste oţeluri cu Ni(Co) se găsesc mult timp în reactor, devin radioactive şi îngreunează reparaţiile la reactor. De aceea este necesară purificarea oţelurilor de cobalt până la concentraţii foarte reduse. În industria aerospaţială, pentru construcţia avioanelor cu reacţie, a rachetelor, a navelor cosmice sunt necesare metale refractare, greu fuzibile dar şi plastice, pentru a se putea prelucra uşor. Astfel de metale sunt Cr, V, Ti, Ta, Nb, Be şi aliajele pe baza lor. Aceste metale devin plastice numai prin purificare avansată, în special, prin îndepărtarea impurităţilor nemetalice oxigen, azot, hidrogen şi carbon.

Cromul s-a considerat mult timp un metal dur, fragil, aproape neprelucrabil prin deformare plastică şi s-a utilizat numai pentru acoperiri electrolitice şi ca element de aliere în oţeluri. În stare purificată Cr este plastic la temperatura ordinară, ca sârma moale de fier.

Vanadiul, utilizat până nu demult doar ca element de aliere în oţeluri, este plastic în stare foarte pură.

Plasticitatea titanului şi niobiului creşte rapid, odată cu creşterea gradului de puritate.

Beriliul cu temperatura de topire 1277°C, temperatura de fierbere 2770°C şi densitatea 1,85 $g/cm^3$ este un metal uşor, refractar, rezistent la coroziune, cu modul de elasticitate mare; beriliul este fragil din cauza impurităţilor care pot fi îndepărtate cu tehnologia actuală.

Ca putători de căldură în industria atomică sunt utilizate metalele lichide litiul (topire la 180,5°C, fierbere la 1330°C) şi sodiul (topire la 98°C, fierbere la 892°C) care trebuie purificate pentru a evita coroziunea conductelor din oţel sau din aliaje refractare.

În industria electronică sunt necesare elemente ultrapure şi compuşi ultrapuri utilizaţi la fabricarea dispozitivelor semiconductoare.

Cerinţele de puritate pentru materialele semiconductoare sunt cele mai mari deoarece concentraţiile de impurităţi de ordinul $10^{-8}$-$10^{-11}$% pot influenţa proprietăţile electrice.

Pentru industria electronică trebuie purificate avansat Ge, Si, B, Se, Te, P, As, GaAs, AlSb, GaP, InP, InAs, oxizi, sulfuri, seleniuri, telururi etc., mii de substanţe de bază şi auxiliare în tehnologia materialelor şi dispozitivelor semiconductoare. Zeci de metale (Al, Ga, In, Sb, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Cu, Ag, Au etc) utilizate pentru aliere, sinteză de compuşi, metalizări trebuie purificate avansat.

La purificarea semiconductorilor trebuie îndepărtate toate impurităţile electroactive astfel încât semiconductorul să devină intrinsec (proprietăţile electrice să depindă de atomii de bază şi nu de atomii de impurităţi). Ulterior, semiconductorul trebuie microaliat controlat cu o cantitate foarte mică de element pur (impuritate), care să-i confere un anumit tip de conductibilitate (de electroni sau de goluri) şi o anumită valoare a rezistivităţii.

În cele mai multe cazuri, materialul semiconductor trebuie obţinut sub formă de monocristal masiv sau pelicular, cu cât mai puţine defecte ale reţelei cristaline.

Pe baza metalelor monocristaline şi ultrapure, în care drumul liber mijlociu al electronilor de conductibiltate este de ordinul centimetrului sau milimetrului s-ar putea construi dispozitive electronice mult mai eficiente decât dispozitivele semiconductoare; aceasta ar duce la o revoluţie în electronică similară cu revoluţia produsă de trecerea de la tuburile electronice cu vid la diode şi tranzistori.

Trebuie subliniat că cercetarea materialelor ultrapure a fost puternic stimulată pe la jumătatea secolului XX de obţinerea cristalelor pure de germaniu şi siliciu, ale căror proprietăţi semiconductoare, mascate de impurităţi, nu au ieşit în evidenţă decât după scăderea conţinutului de impurităţi sub $10^{-7}$-$10^{-8}$ %.

Semiconductorii au impus obţinerea în stare pură a numeroase substanţe chimice, reactivi chimici, materiale metalice, utilizate pentru contacte, conductori, piese, aparate şi instalaţii din tehnologia materialelor semiconductoare şi a fabricării dispozitivelor semiconductoare.

Pentru dispozitivele electronice, care funcţionează în vid înaintat $10^{-6}$-$10^{-9}$ torr, trebuie utilizate numai materiale degazate avansat pentru a putea asigura menţinerea vidului şi o bună funcţionare îndelungată.

Cel mai important material semiconductor în electronica actuală este siliciul. În siliciul pur intrinsec concentraţia impurităţilor electroactive (B, Al, Ga, In, P, As, Sb etc.) nu trebuie să depăşească $10^{11}$ atomi pe centimetru cub de cristal de siliciu; impurităţile electroneutre (C, Ge, Sn) pot atinge $10^{16}$-$10^{17}$ $cm^{-3}$ fără a influenţa semnificativ proprietăţile electrice. Dispozitivele semiconductoare pe bază de siliciu se folosesc pentru redresarea curentului alternativ, amplificarea oscilaţiilor de înaltă frecvenţă, generarea undelor radio, transformarea energiei termice, luminoase, solare direct în energie electrică, pentru calculatoare electronice, în automatizare, telecomandă, telecomunicaţii etc.

**Puritatea materialelor metalice şi proprietăţilor lor**

Gradul de puritate joacă un rol din ce în ce mai mare în materialele metalice speciale, cu utilizări deosebite, în microaliajele şi în aliajele modificate.

Creşterea purităţii metalelor influenţează temperatura de topire, temperatura de fierbere, densitatea, rezistivitatea electronică, rezistenţa la coroziune, plasticitatea, refractaritatea etc., punând în evidenţă şi unele proprietăţi care erau mascate de impurităţi.

Pe măsura scăderii concentraţiei de impurităţi în intervalul $10^{-3}$-$10^{-8}$% unele proprietăţi mecanice, electrice, magnetice se schimbă brusc, aceasta depinzând şi de variaţia modului de interacţiune a impurităţilor cu defectele reţelei cristaline.

În multe cazuri, proprietăţile sunt determinate nu de concentraţia de impurităţi ci de raportul dintre numărul de atomi de impurităţi şi numărul defectelor de reţea.

Cercetările experimentale au arătat că cele mai mari variaţii ale proprietăţilor (sensibile la densitatea şi mişcarea defectelor) se observă la concentraţii mici de impurităţi, când numărul de atomi de impurităţi este mai mic sau egal cu numărul de defecte.

În general, trebuie avut în vedere permanent că puritatea metalelor este corelată cu perfecţiunea cristalină, concentraţia de impurităţi este corelată cu densitatea de defecte.

De aceea, întotdeauna când se urmăreşte atingerea unui grad înalt de puritate, operaţia de purificare trebuie însoţită de operaţia de monocristalizare, prin care să se obţină monocristale cu densitate de defecte cât mai mică.

Operaţia de purificare este îngreunată de defectele care "leagă" (interacţionează cu) atomii de impurităţi.

Practic, purificarea metalelor (ca şi a altor substanţe) prin topire zonară, recoacere în hidrogen, creşterea cristalelor din fază de vapori etc., asigură în acelaşi timp şi un material cu un grad mai mare de perfecţiune cristalină, cu o densitate de defecte mai mică.

Sensibilitatea proprietăţilor la impurităţi depinde de natura metalului.

Proprietăţile mecanice ale metalelor de tranziţie cu structura cristalină CVC sunt foarte sensibile mai ales la impurităţile interstiţiale H, B, C, N, O ş.a. Această dependenţă creşte de la tantal spre crom în seria Ta-Nb-W-V-Mo-Fe-Cr; în acelaşi sens creşte temperatura caracteristică Debye, rigiditatea reţelei ctristaline, energia necesară pătrunderii impurităţilor şi interacţiunea impurităţi-defecte; de la tantal spre crom este necesară o purificare din ce în ce mai avansată pentru îndepărtarea impurităţilor interstiţiale.

Gradul de puritate influenţează mecanismul şi cinetica transformărilor de fază şi ale transformărilor structurale intrafazice, precum şi solubilitatea unor elemente în mateialele metalice.

**Materiale feroase pure**

În ultimii ani s-a realizat un progres în studierea celui mai important element metalic actual, fierul. Proprietăţile intrinseci ale fierului nu au fost încă determinate pentru că nu s-a atins puritatea limită, la care să nu se mai constate o variaţie a proprietăţilor la purificare ulterioară.

Obţinerea fierului de înaltă puritate este dificilă deoarece are o temperatură de topire ridicată, 1538°C şi are reactivitate chimică mare la temperaturi înalte.

Pentru purificarea fierului se utilizează metodele: descompunerea clorurii de fier, descompunerea carbonilului de fier, rafinarea în hidrogen, purificarea prin schimb ionic, topire zonală ş.a.

Concentraţia de impurităţi în fier se determină prin analiză masspectrometrică, analiză cu izotopi radioactivi, conductometrie ş.a.

În funcţie de gradul de puritate se pot considera două categorii de fier:

- fier tehnic pur;
  - concentraţia globală a impurităţilor este > $10^{-3}$%;
  - concentraţia impurităţilor carbon plus azot este (C + N) ≥ $10^{-4}$%;
- fier de înaltă puritate;
  - concentraţia globală a impurităţilor este ($10^{-3}$-$10^{-7}$)%;
  - concentraţia impurităţilor carbon plus azot este (C + N)=($10^{-4}$-$10^{-8}$)%.

În fierul tehnic pur conţinutul de impurităţi de $10^{-3}$% este suficient pentru mascarea proprietăţilor autentice ale fierului.

În multe cazuri proprietăţile fierului sunt influenţate mai ales de impurităţile nemetalice C, N, O, H, S, P. S-a stabilit că asupra proprietăţilor mecanice ale fierului pur influenţează carbonul şi azotul cu concentraţia (C + N) > $10^{-8}$% şi oxigenul cu concentraţia O > $10^{-5}$%.

Cercetările au arătat numeroase deosebiri ale comportării Fe tehnic pur şi a Fe de înaltă puritate:

- feromagnetismul Fe influenţează mai puternic asupra celorlalte proprietăţi în Fe de înaltă puritate decât în Fe tehnic pur;
- la 4,2 K legea lui Ohm se respectă în Fe tehnic pur şi nu se se respectă în Fe de înaltă puritate;
- la grade de deformare $\varepsilon < 25\%$ recristalizarea nu are loc în Fe de înaltă puritate, în timp ce în Fe tehnic pur recristalizarea are loc, practic, la orice grad de deformare;
- câmpul magnetic influenţează asupra vitezei de fluaj (efectul magnetoplastic) în Fe de înaltă puritate şi nu influenţează în Fe tehnic pur;
- microduritatea Fe de înaltă puritate este mică $\mu H=60$ daN/mm$^2$ faţă de microduritatea Fe tehnic pur de $\mu H=110$ daN/mm$^2$;
- Fe tehnic pur devine fragil la -40°C, iar Fe de înaltă puritate rămâne ductil (plastic) până la temperaturi apropiate de 0 K;
- din Fe tehnic pur se obţin uşor monocristale prin metoda deformării şi recoacerii, în timp ce din Fe de înaltă puritate se obţin cu dificultate;
- solubilitatea H, O, S este mai mică în Fe de înaltă puritate decât în Fe tehnic pur.

În monocristalele pure filiforme de fier (numite "mustăţi") s-a reuşit să se obţină o densitate de defecte de reţea foarte scăzută şi o rezistenţă la rupere de 1340 daN/mm$^2$.

Purificarea avansată a aliajelor Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Ni-Cr a dus la variaţii ale structurii fazice, ale cineticii transformărilor de fază şi ale proprietăţilor mecanice şi chimice.

Materialele feroase de înaltă puritate sunt recomandate pentru obţinerea semifabricatelor şi pieselor care trebuie să aibă deformabilitate mare, rezistenţă mecanică şi rezistenţă la coroziune sub tensiune ridicată.

**Materiale neferoase pure**

Spre sfârşitul secolului al XIX-lea s-a reuşit să se obţină cu mari eforturi o cantitate mică de argint pur pentru a se evalua mai precis masa lui atomică şi a servi ca etalon internaţional. În primele decenii ale secolului XX s-a elaborat prin distilare zinc cu concentraţia globală a impurităţilor de 0,005%. Tot în scopul obţinerii unor etaloane pentru proprietăţi fizice (constante de material) s-a purificat şi platina.

Odată cu creşterea gradului de puritate a aluminiului creşte temperatura de topire şi scad densitatea şi temperatura de recristalizare (tabelele 1-3).

**Tabelul 1**

| % Al | 99,2 | 99,5 | 99,6 | 99,97 | 99,996 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_{top}$, °C | 657 | 658 | 658,7 | 658,8 | 660,24 |

**Tabelul 2**

| % Al | 99,25 | 99,40 | 99,75 | 99,971 | 99,996 |
|---|---|---|---|---|---|
| Densitatea, g/cm$^3$ | 2,727 | 2,706 | 2,703 | 2,6996 | 2,6989 |

**Tabelul 3**

| % Al | 99,99 | 99,999 | 99,9992 |
|---|---|---|---|
| $T_{recristalizare}$, °C | 100 | 20 | -50 |

Creşterea gradului de puritate a Al determină creşterea conductivităţii electrice, capacităţii de reflexie, plasticităţii şi rezistenţei la coroziune.

Astfel de corelaţii proprietate - grad de puritate s-au stabilit şi pentru alte metale purificate Cu, Pb, Sn, Ti, Zr, Ta, Nb, etc.

În cupru cu ($10^{-2}$-$10^{-3}$)% at. impurităţi, supus unei recoaceri la tempeatură ridicată într-o atmosferă cu presiunea parţială a oxigenului de $10^{-4}$ torr, o parte din impurităţi (în primul rând fierul) precipită din soluţie solidă trecând de fază oxidică. Din punct de vedere al proprietăţilor electrice acest cupru este pur pentru că raportul dintre rezistivitatea la 300 K şi rezistivitatea la 4,2 K are o valoare mare:

$$\gamma = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}} = (30 \div 40) \cdot 10^3$$

în timp ce proba iniţială nerecoaptă s-a caracterizat prin $\gamma=(0,5\div1) \cdot 10^3$. O asemenea creştere a purităţii electrice este legată de procesul oxidării interne, în urma căreia soluţia solidă pe bază de cupru se purifică de unele impurităţi dizolvate. Precipitatele de fază secundară, care apar ca rezultat al oxidării interne la concentraţiile mici examinate, nu influenţează semnificativ asupra împrăştierii electronilor. Din punct de vedere al compoziţiei chimice globale proba de cupru nu se purifică printr-un asemenea tratament. Dimpotrivă, proba absoarbe oxigen şi devine impură. Particulele fine, disperse de fază oxidică, care apar în structură, influenţează puternic asupra proprietăţilor mecanice. Prin urmare, din punct de vedere al proprietăţilor mecanice proba de cupru supusă oxidării interne este mai impură.

Un monocristal de cupru cu densitatea de dislocaţii $N_D=10^{10}cm^{-2}$ poate fi considerat pur electric în cazul în care concentraţia totală de impurităţi este de aproximativ $10^{-3}$ % at. Dacă $N_D=10^5$ $cm^{-2}$, cuprul este pur electric dacă impurităţile au concentraţia $10^{-5}$% at; în acest caz, monocristalul de cupru este pur mecanic dacă impurităţile au concentraţia $10^{-3}$%at; prin urmare, puritatea limită mecanică se poate realiza mult mai uşor decât puritatea limită electrică.

Bismutul este un exemplu de metal pentru care puritatea limită pentru proprietăţile electrice şi termice corespunde unei concentraţii relativ mari de impurităţi. Defectele intrinseci (proprii) în bismut influenţează mai puternic asupra proprietăţilor fizice, decât în alte metale. Astfel, deformarea plastică a cristalelor de bismut care măreşte densitatea de dislocaţii de la $N_D=10^5$ $cm^{-2}$ la $N_D = 5.10^7$ $cm^{-2}$ micşorează raportul $\gamma$ al rezistivităţilor de la 700 la 160. O astfel de micşorare a lui se poate observa în Bi în cazul în care concentraţia impurităţii Pb creşte de la $10^{-5}$% at. la $10^{-2}$% at.

Asupra proprietăţilor electrice ale bismutului exercită o influenţă importantă şi dimensiunile probei pure. La micşorarea grosimii probei de la 8 mm la 1 mm raportul rezistivităţilor $\gamma$ scade de la 780 la 300.

## Concluzii

Având în vedere importanţa materialelor pure pentru economia naţională, pentru ştiinţă şi tehnologie, este necesar ca în chimie şi în metalurgie cercetările şi producţia acestor materiale să fie prioritare, coordanate şi, în acelaşi timp, corelate cu ramurile industriale conexe care pot contribui la obţinerea substanţelor de înaltă puritate.

## Bibliografie


1. ALOMAN, A., Diagrame de echilibru fazic în ştiinţa materialelor metalice şi semiconductoare, **1,2,3a, 3b**, Bucureşti, Universitatea Politehnica, 1993-1994, p.1570
2. ALOMAN,A., Elemente de termodinamică pentru ştiinţa materialelor, **1-2**, Bucureşti, Universitatea Politehnica, 1991, p. 792
3. ALOMAN, A., Caracterizarea compoziţională a materialelor, Bucureşti, INTEC S.A., 1992, p. 530
4. ALOMAN,A., Compuşi cu compoziţie variabilă, Bucureşti, Institutul Politehnic, 1972, p.52
5. ALOMAN, A., Compuşi semiconductori $A^{III}B^{V}$, Bucureşti, Institutul Politehnic, 1981, p. 174
6. ALOMAN, A., Studiul materialelor semiconductoare, Bucureşti, Institutul Politehnic, 1971, p. 431
7. ALOMAN,A., Determinarea caracteristicilor materialelor semiconductoare. Prelucrarea matematică a datelor experimentale, Bucureşti, Universitatea Politehnica, 1992, p. 450
8. * * *, Metals Handbook 9th edition, **2**, Metals Park, Ohio, ASM, 1979
9. ZHAOQIAN MENG (Ed.) Certified reference materials. Oxoford, Pergamon Press, 1989
10. x x x Colecţia revistei High-Purity Substances, New York, Consultants Bureau
11. PERRY,D.L.(Ed.), Applications of analytical techniques to the characterization of materials, New York, Plenum, 1991
12. CHAUDRON,G., (Ed), Monographies sur les métaux de haute pureté, **1-3**, Paris, Masson, 1972-1977
13. ZIEF,M. şi SPEIGHTS,R.M. (Eds). Ultrapurity: Methods and Techniques, New York, Dekker, 1972, p. 720
14. DINU,M., Metale de înaltă puritate, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1988, p. 365
15. DEVEATAH,G.G. şi ELLIEV, I.E., Glubokaia ocistka veşcestv. Moscova, Vâsşaia şkola, 1974


Intrat în redacţie : 4. IV. 1994

VASILE STANCIU
DOINA ŞTEFĂNESCU

# Producerea azotului din aer prin adsorbţie la presiune oscilantă (PSA)

C.Z.: 661.93

*Air separation is one of the most important applications of Pressure Swing Adsorption (PSA) technology.*
*Two types of PSA process are in common use, depending on whether oxygen or nitrogen is required as the pure product.*
*Oxygen production processes use a nitrogen selective adsorbent in which the selectivity depends on a difference in the equilibrium affinities.*
*Nitrogen production processes use a kinetically selective Carbon Molecular Sieve (CMS) adsorbent which adsorbes oxygen more rapidly than nitrogen.*
*In this paper a brief review of the results got in recent experimental studies on the sorption kinetics of oxygen from air by CMS used PSA process simple and improved is presented.*
*Romanian bituminous coal was used as carbon precursor for preparation of CMS. The influence of the flow rates on the performance of a PSA nitrogen recovery from air is discussed.*

Separarea aerului este una dintre cele mai importante aplicaţii ale tehnologiei PSA (Pressure Swing Adsorption) [1-7].

În funcţie de gazul produs, oxigen sau azot, sunt două tipuri de procese PSA pentru separarea aerului:

- procesul care produce oxigen prin adsorbţia azotului pe zeoliţi, care sunt adsorbanţi selectivi la echilibru;

- procesul care produce azot prin adsorbţia oxigenului pe cărbuni site moleculare (CMS) care sunt adsorbanţi cinetic selectivi.

În procesul PSA se preferă utilizarea ca adsorbanţi a materialelor tip sită moleculară care au o structură de pori cu dimensiuni corespunzătoare reţinerii compuşilor ce trebuiesc eliminaţi, compusul util trecând prin stratul de adsorbant.

Adsorbanţii cu proprietăţi de sită moleculară (zeoliţii sintetici - ZMS şi cărbunii - CMS) au dimensiunile porilor(canalelor), care leagă cavităţile din interior, mai mici decât dimensiunile moleculelor ce urmează a fi separate de alte molecule mai mici, ultimele pătruzând cu uşurinţă în cavităţile adsorbanţilor.

Posibilitatea unei separări depinde atât de dimensiunile acestor molecule, cât şi de dimensiunile ce leagă cavităţile adsorbantului.

Procesul PSA cuprinde în general patru faze:

- adsorbţia la presiune;

- destinderea, când componenţii adsorbiţi se desorb în cea mai mare parte şi se poate realiza în echi sau contracurent;

- purjarea (sau vidarea) pentru eliminarea urmelor de componenţi adsorbiţi;

- recomprimarea la presiune de adsorbţie.

Secvenţele de lucru şi profilul presiunii în stratul adsornbant într-un ciclu PSA sunt prezentate în figura 1 [8,9].

Chim. VASILE STANCIU şi fiz. DOINA ŞTEFĂNESCU, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice, Rm. Vâlcea

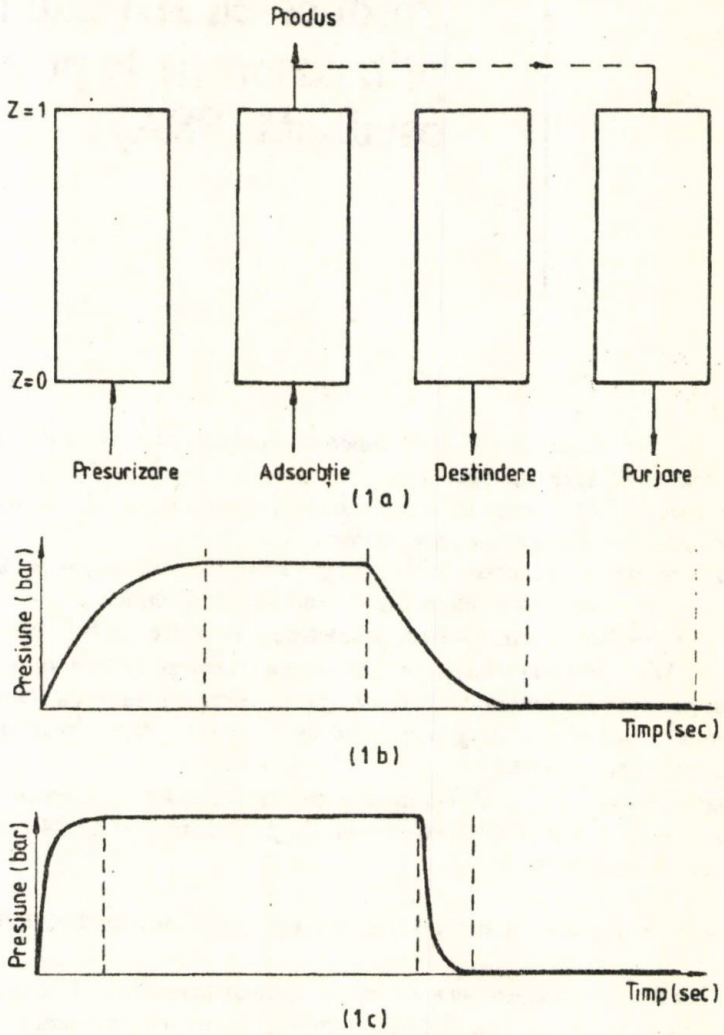



Fig. 1. Schema unui ciclu PSA

Etapele ciclului PSA au o durată egală (1b) sau diferită (1c).

Dezvoltarea actuală a sistemelor PSA pentru separarea aerului este puternic legată de realizarea cărbunilor site moleculare (CMS), care adsorb oxigenul mult mai rapid decât azotul [2, 7, 9, 10].

Pentru ca procesul de separare a aerului să fie eficient, trebuie ca etapa adsorbției să fie oprită la momentul în care există diferența maximă între încărcările cu azot, respectiv oxigen, aceasta fiind aproximativ 1÷2 min.

Sistemele PSA de separare a aerului sunt utilizate, în principal, ca generatoare de azot, deoarece concentrația oxigenului în gazul desorbit (oxigen îmbogățit) este numai de 30-45 % vol., datorată presiunii parțiale mari a azotului în aer ($PN_2 = 0,78$ în comparație cu $PO_2 = 0,21$) [3,8]

Realizarea prin procedeu propriu a adsorbanților selectivi din cărbune de zăcământ (huilă de Petrila), cu proprietăți de sită moleculară CMS- HP și modificarea structurii lor interne în vederea creșterii selectivității, au permis efectuarea experimentărilor de îmbogățire a azotului din aer prin adsorbția selectivă a oxigenului într-un sistem PSA de laborator.

În această lucrare se prezintă datele obținute cu privire la îmbogățirea azotului de aer utilizând sistemul experimental PSA în două variante: simplă și îmbunătățită, prin reciclu între adsorbere.

**Partea experimentală**

Procesul PSA de îmbogățire a azotului din aer cuprinde următoarele etape:

- presurizarea cu aer;
- adsorbția $O_2$ la presiune și obținerea $N_2$ ca produs;
- depresurizarea;
- evacuarea urmelor de $O_2$ prin vidare.

Caracteristicile de adsorbție la separarea $O_2/N_2$ din aer pentru CMS - HP preparat în șarje succesive au fost determinate prin experimente preliminare, utilizând sistemul PSA de laborator echipat cu un adsorber, care a fost prezentat în lucrarea [11].

Datele fizico-structurale ale CMS-HP, obținute prin măsurători fizice sunt::

- densitatea aparentă, $\rho_a$=0,96 g/cm$^3$;
- densitatea reală (a solidului), $\rho_r$ = 1,42 g/cm$^3$;
- deensitatea în vrac, $\rho_v$ = 0,47 g/cm$^3$;
- porozitatea, $\varepsilon_p$ = 0,33;
- volumul specific de pori, $V_{sp}$ = 0,35.

În scopul experimentării unui proces continuu de îmbogățire a azotului din aer, s-a realizat și utilizat sistemul PSA de laborator echipat cu două adsorbere care funcționează în regim alternativ.

Fiecare dintre cele două absorbere se caracterizează prin:

- $H_{util}$ = 700 mm;
- $\phi_i$ = 50 mm;
- Cantitatea de CMS - HP = 0,8 kg.

Schema sistemului PSA simplu cu două adsorbere este prezentată în figura 2, iar în figura 3 se prezintă schema sistemului PSA îmbunătățit, prin reciclu de produs între două adsorbere.

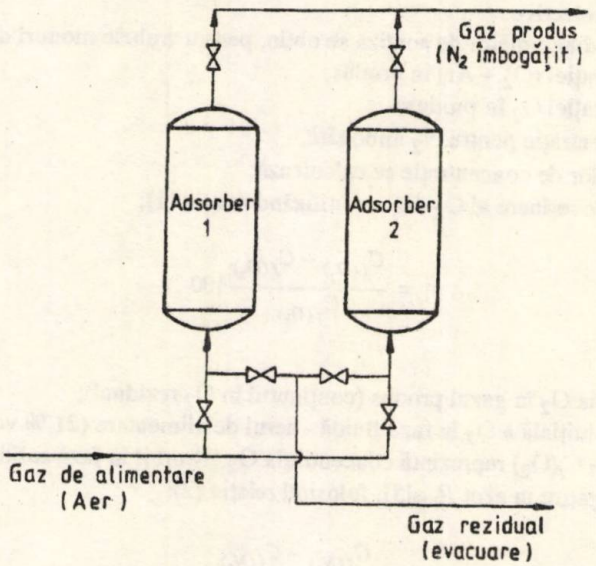



Fig. 2. Schema sistemului PSA cu două adsorbere - simplu

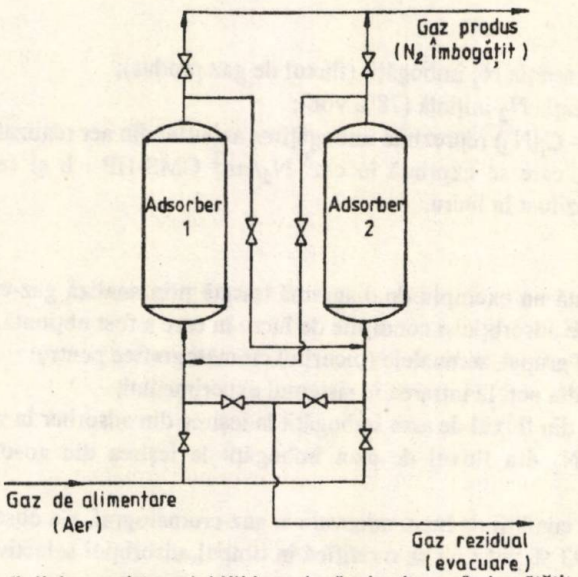



Fig.3. Schema sistemului PSA cu două adsorbere - îmbunătățit

Experienţele de îmbogăţire a azotului din aer prin adsorbţia selectivă a $O_2$ pe CMS-HP s-au efectuat pe sistemul PSA cu două adsorbere în cele două variante, simplu şi îmbunătăţit în următoarele condiţii:

- Presiunea la adsorbţie: 4 bari, stabilită în cadrul unor cercetări preliminare;
- Debitul de gaz la ieşirea din sistemul experimental 10÷100 Nl/h, respectiv vitezele de curgere la secţiune liberă: $0,14 + 1,4 \times 10^{-2}$ m/s;
- Durata absorbţiei selective: 1 min;
- Valoarea vidului la regenerare: $7 \div 8 \times 10^{-2}$ bar.

La urmărirea în funcţiune, se extrag probe pentru analize gaz-cromatografice din fluxul de aer la intarea în sistemul experimental şi din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber.

Simultan cu recoltarea probelor de gaz se notează timpul scurs din momentul trecerii adsorberului în regim de adsorbţie însoţită de stabilirea debitului de gaz la ieşirea din adsorber.

Intervalul de timp dintre două extracţii succesive de probă se stabileşte în funcţie de timpii de eluţie a componenţilor ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din proba de analizat prin coloana gaz-cromatografică, de separare şi de apariţie a semnalelor specifice acestora, de performanţa la separare a adsorbantului selectiv şi de debitul fluxului de gaz care circulă prin adsorber.

Condiţiile de lucru menţionate au permis extracţia a două probe pentru analiză în intervalul de un minut aferent absorbţiei selective.

Prin interpretarea diagramelor de analiză se obţin, pentru ambele moduri de lucru, în % volumice:

- valorile concentraţiei ($O_2$ + Ar) în produs;
- valorile concentraţiei $O_2$ în produs;
- valorile de concentraţie pentru $N_2$ îmbogăţit.

Cu ajutorul valorilor de concentraţie se calculează:

- Gradul ($\eta$ , %) de reţinere al $O_2$ din aer utilizând relaţia (1):

$$\eta = \frac{C_{i(O_2)} - C_{f(O_2)}}{C_{i(O_2)}} 100 \qquad (1)$$

unde:

$C_i$ este concentraţia $O_2$ în gazul produs (conţinutul în $O_2$ rezidual);

$C_f$ — concentraţia iniţială a $O_2$ în faza fluidă - aerul de alimentare (21 % vol.);

Diferenţa $C_i(O_2)$ - $C_f(O_2)$ reprezintă concentraţia $O_2$ adsorbit în faza solidă.

- Gradul de îmbogăţire în azot $R_{N2}$[5], folosind relaţia (2):

$$R_{N_2} = \frac{C_{f(N_2)} - C_{i(N_2)}}{C_{i(N_2)}} 100 \qquad (2)$$

în care:

$C_f(N_2)$ este concentraţia $N_2$ îmbogăţit (fluxul de gaz produs);

$C_i(N_2)$ - concentraţia $N_2$ iniţială (78% vol.);

Diferenţa $C_f(N_2)$ - $C_i(N_2)$ reprezintă îmbogăţirea azotului din aer realizată în sistemul experimental.

- Productivitatea, care se exprimă în $cm^3$ $N_2/cm^3$ CMS-HP . h şi se calculează pentru fiecare valoare a debitului de gaz luat în lucru.

**Rezultate şi discuţii**

Figura 4 reprezintă un exemplu de diagramă trasată prin analiză gaz-cromatografică la urmărirea funcţionării sistemului de adsorbţie şi condiţiile de lucru în care a fost obţinută.

Se indică, în mod grupat, semnalele (picurile) cromatografice pentru:

-($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din aer, la intrarea în sistemul experimental;

- ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber în varianta adsorbţiei simple;

- ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber în varianta adsorbţiei îmbunatăţite.

Prin fixarea unor condiţii de lucru adecvate la gaz-cromatograf, s-a observat că ponderea argonului din aer (aproximativ 0,93 % vol.) nu se modifică în timpul adsorbţiei selective, fiind aceeaşi la intrarea, respectiv ieşirea, din adsorberul PSA.

Experienţele de îmbogăţire a azotului din aer prin adsorbţia selectivă a $O_2$ pe CMS-HP s-au efectuat pe sistemul PSA cu două adsorbere în cele două variante, simplu şi îmbunătăţit în următoarele condiţii:

- Presiunea la adsorbţie: 4 bari, stabilită în cadrul unor cercetări preliminare;
- Debitul de gaz la ieşirea din sistemul experimental 10÷100 Nl/h, respectiv vitezele de curgere la secţiune liberă: $0,14 + 1,4 \times 10^{-2}$ m/s;
- Durata absorbţiei selective: 1 min;
- Valoarea vidului la regenerare: $7 \div 8 \times 10^{-2}$ bar.

La urmărirea în funcţiune, se extrag probe pentru analize gaz-cromatografice din fluxul de aer la intarea în sistemul experimental şi din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber.

Simultan cu recoltarea probelor de gaz se notează timpul scurs din momentul trecerii adsorberului în regim de adsorbţie însoţită de stabilirea debitului de gaz la ieşirea din adsorber.

Intervalul de timp dintre două extracţii succesive de probă se stabileşte în funcţie de timpii de eluţie a componenţilor ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din proba de analizat prin coloana gaz-cromatografică, de separare şi de apariţie a semnalelor specifice acestora, de performanţa la separare a adsorbantului selectiv şi de debitul fluxului de gaz care circulă prin adsorber.

Condiţiile de lucru menţionate au permis extracţia a două probe pentru analiză în intervalul de un minut aferent absorbţiei selective.

Prin interpretarea diagramelor de analiză se obţin, pentru ambele moduri de lucru, în % volumice:

- valorile concentraţiei ($O_2$ + Ar) în produs;
- valorile concentraţiei $O_2$ în produs;
- valorile de concentraţie pentru $N_2$ îmbogăţit.

Cu ajutorul valorilor de concentraţie se calculează:

- Gradul ($\eta$ , %) de reţinere al $O_2$ din aer utilizând relaţia (1):

$$\eta = \frac{C_{i(O_2)} - C_{f(O_2)}}{C_{i(O_2)}} 100 \qquad (1)$$

unde:

$C_i$ este concentraţia $O_2$ în gazul produs (conţinutul în $O_2$ rezidual);

$C_f$ — concentraţia iniţială a $O_2$ în faza fluidă - aerul de alimentare (21 % vol.);

Diferenţa $C_i(O_2)$ - $C_f(O_2)$ reprezintă concentraţia $O_2$ adsorbit în faza solidă.

- Gradul de îmbogăţire în azot $R_{N2}$[5], folosind relaţia (2):

$$R_{N_2} = \frac{C_{f(N_2)} - C_{i(N_2)}}{C_{i(N_2)}} 100 \qquad (2)$$

în care:

$C_f(N_2)$ este concentraţia $N_2$ îmbogăţit (fluxul de gaz produs);

$C_i(N_2)$ - concentraţia $N_2$ iniţială (78% vol.);

Diferenţa $C_f(N_2)$ - $C_i(N_2)$ reprezintă îmbogăţirea azotului din aer realizată în sistemul experimental.

- Productivitatea, care se exprimă în $cm^3$ $N_2/cm^3$ CMS-HP . h şi se calculează pentru fiecare valoare a debitului de gaz luat în lucru.

**Rezultate şi discuţii**

Figura 4 reprezintă un exemplu de diagramă trasată prin analiză gaz-cromatografică la urmărirea funcţionării sistemului de adsorbţie şi condiţiile de lucru în care a fost obţinută.

Se indică, în mod grupat, semnalele (picurile) cromatografice pentru:

-($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din aer, la intrarea în sistemul experimental;

- ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber în varianta adsorbţiei simple;

- ($O_2$ + Ar) şi $N_2$ din fluxul de azot îmbogăţit la ieşirea din adsorber în varianta adsorbţiei îmbunatăţite.

Prin fixarea unor condiţii de lucru adecvate la gaz-cromatograf, s-a observat că ponderea argonului din aer (aproximativ 0,93 % vol.) nu se modifică în timpul adsorbţiei selective, fiind aceeaşi la intrarea, respectiv ieşirea, din adsorberul PSA.

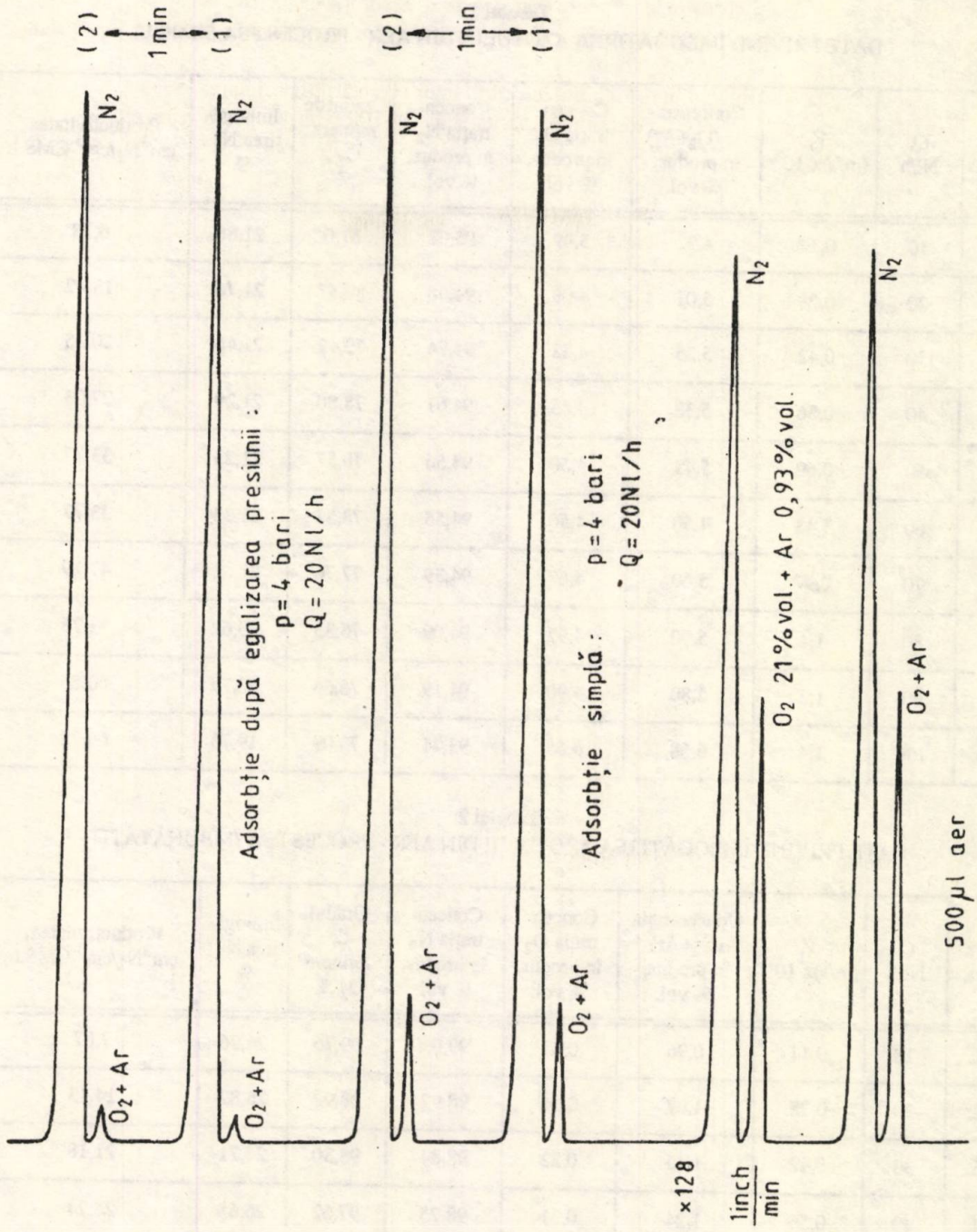



Fig.4. Cromatograma obținută la îmbogățirea $N_2$ din aer prin adsorbție selectivă

În tabelele 1 și 2 se prezintă datele privind îmbogățirea azotului din aer prin procesul PSA - simplu, respectiv procesul PSA-îmbunătățit.

Din datele obținute prin experiențele de îmbogățire a azotului din aer prin proces PSA simplu, rezultă următoarele:

- Concentrația $O_2$ rezidual în produs crește de la 3,99 % vol. ($Q$ = 10 Nl/h) la valoarea de 5,65 % vol. ($Q$ = 100 Nl/h);
- Concentrația $N_2$ îmbogățit obținut scade de la 95,07 % vol. ($Q$ = 10 Nl/h) la 93,41% vol. ($Q$ = 100 Nl/h);
- Gradul de reținere al $O_2$ scade de la 81 % ($Q$ = 10 Nl/h) la 73,09 ($Q$ = 100 Nl/h);
- Gradul de îmbogățire în azot scade lent de la 21,88% ($Q$ = 10 Nl/h) la 19,75 ($Q$ = 100 Nl/h);
- Productivitatea crește de la 6,78 $cm^3$ CMS-HP h(($Q$ = 10 Nl/h) la 66,72 $cm^3$ $N_2/cm^3$ CMS-HPh ($Q$ = 100 Nl/h)

**Tabelul 1**

DATE PRIVIND ÎMBOGĂȚIREA AZOTULUI DIN AER - PROCES PSA SIMPLU

| Nr. crt. | $Q$, Nl/h | $V$, (m/s)x $10^{-2}$ | Concentrația ($O_2$+Ar) în produs, % vol. | Concentrația $O_2$ în produs, % vol. | Concentrația $N_2$ în produs, % vol. | Gradul de reținere $O_2$, % | Îmbogățirea $N_2$, % | Productivitatea, $cm^3N_2/cm^3$ CMS.h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 10 | 0,14 | 4,92 | 3,99 | 95,07 | 81,0 | 21,88 | 6,78 |
| 2. | 20 | 0,28 | 5,01 | 4,08 | 94,98 | 80,57 | 21,76 | 13,42 |
| 3. | 30 | 0,42 | 5,25 | 4,32 | 94,74 | 79,42 | 21,46 | 20,35 |
| 4. | 40 | 0,56 | 5,38 | 4,45 | 94,61 | 78,80 | 21,29 | 27,03 |
| 5. | 50 | 0,69 | 5,43 | 4,50 | 94,56 | 78,57 | 21,23 | 33,77 |
| 6. | 60 | 5,43 | 4,50 | 4,50 | 94,56 | 78,57 | 21,23 | 33,77 |
| 7. | 70 | 0,97 | 5,60 | 4,67 | 94,39 | 77,76 | 21,01 | 47.19 |
| 8. | 80 | 1,1 | 5,90 | 4,97 | 94,09 | 76,33 | 20,62 | 53,76 |
| 9. | 90 | 1,3 | 5,80 | 4,90 | 94,19 | 76,66 | 20,75 | 60,55 |
| 10. | 100 | 1,4 | 6,58 | 5,65 | 93,41 | 73,09 | 19,75 | 66,72 |

**Tabelul 2**

DATE PRIVIND ÎMBOGĂȚIREA AZOTULUI DIN AER - PROCES PSA ÎMBUNĂTĂȚIT

| Nr. crt. | $Q$, Nl/h | $V$, (m/s)x $10^{-2}$ | Concentrația ($O_2$+Ar) în produs, % vol. | Concentrația $O_2$ în produs, % vol. | Concentrația $N_2$ în produs, % vol. | Gradul de reținere $O_2$, % | Îmbogățirea $N_2$, % | Productivitatea, $cm^3N_2/cm^3$ CMS.h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 10 | 0,14 | 0,96 | 0,03 | 99,03 | 99,76 | 26,96 | 7,07 |
| 2. | 20 | 0,28 | 1,07 | 0,14 | 98,92 | 98,92 | 26,82 | 14,13 |
| 3. | 30 | 0,42 | 1,15 | 0,22 | 98,84 | 98,30 | 26,71 | 21,18 |
| 4. | 40 | 0,56 | 1,24 | 0,31 | 98,75 | 97,62 | 26,65 | 28,24 |
| 5. | 50 | 0,69 | 1,13 | 0,20 | 98,86 | 98,46 | 26,74 | 35,31 |
| 6. | 60 | 0,83 | 1,50 | 0,57 | 98,49 | 95,61 | 26,26 | 42,21 |
| 7. | 70 | 0,97 | 1,62 | 0,63 | 98,37 | 95,15 | 26,11 | 49,18 |
| 8. | 80 | 1,1 | 2,05 | 1,12 | 97,94 | 91,38 | 25,56 | 55,96 |
| 9. | 90 | 1,3 | 3,89 | 2,96 | 96,70 | 77,23 | 23,94 | 62,16 |
| 10. | 100 | 1,4 | 6,14 | 5,21 | 93,85 | 59,92 | 20,32 | 66,78 |

- Variația mărimilor investigate cu debitul de gaz prin instalația experimentală este mică pentru domeniul de debite utilizat.

Datele obținute la experimentările de îmbogățire a azotului din aer prin proces PSA îmbunătățit indică următoarele:

- Conținutul în $O_2$ rezidual al azotului îmbogățit crește de la 0,03 % vol. ($Q$ = 10 Nl/h) la 5,21 % vol. ($Q$ = 100 Nl/h);

-Concentrația $N_2$ îmbogățit scade de la 99.03% vol. (Q = 10 Nl/h) la 93,85% vol. (Q = 100 Nl/h);

- Gradul de îmbogățire în azot scade de la 26,96 (Q = 10 Nl/h) la 20,32 (Q = 100 Nl/h);

- Gradul de reținere al $O_2$ scade de la 99,76 % ($Q$ = 10 Nl/h) la 59,92 % vol. ($Q$ = 100 Nl/h);

- Productivitatea crește de la 7,07 $cm^3$ $N_2/cm^3$ CMS-HP h ($Q$ = 10 Nl/h) la 66,78 $cm^3$ $N_2/cm^3$ CMS-HP h ($Q$ = 100 Nl/h)

- Valorile obținute pentru îmbogățirea $N_2$ și productivitatea sunt comparabile cu cele obținute în studii similare [8];

- Variația mărimilor investigate cu debitul este mai pronunțată decât în cazul sistemului PSA simplu și devine chiar accentuată la valori ale debitului > 70 Nl/h;

- Rezultatele experimentale confirmă datele din literatură conform cărora viteza de curgere a gazului prin adsorberele PSA reglează producția și calitatea azotului obținut.

**Concluzii**

Realizarea procesului PSA pentru îmbogățirea azotului din aer este legată de producerea cărbunilor site moleculare (CMS) care sunt adsorbanți cinetic selectivi în sensul că adsorb oxigenul mult mai rapid decât azotul.

În domeniul de debite utilizat (10 Nl/h÷100 Nl/h) azotul obținut prin procesul PSA simplu, utilizând ca adsorbant CMS - HP preparat, are concentrația de 93,41÷95,07 % vol., iar prin procesul PSA îmbunătățit are concentrația de 93,95 - 99,03 % vol.

Rezultatele experimentale obținute arată că debitul de gaz, respectiv viteza de curgere prin adsorbere, influențează în mod semnificativ producția și calitatea azotului obținut.

**Bibliografie**


1. GOLDEN, T.C. BATTAVIA, P.J., CHEM,Y.C., FARIS,T.S. și ARMOR, J.N., Gas Separation and Purification, **VII**, nr. 4, 1993, p . 274
2. ARMOR, J.N., Molecular Sieves for Air Separation Materials Chemistry; An Emerging Discipline - American Chemical Society 1995
3. * * * Nitrogen, Pulled right out of thin air - Carbotech, Industrieservice GmbH, Essen, Germany nr. 1993/12, 1994
4. SHIVAJI, SIRCAR, Pressure Swing Adsorption; Research Needs By Industry, Proceedings of 3rd International Conference on Fundamentals of Adsorption, Sonthofen, Germania, 1991, p. 815
5. BARON, G.H., Industrial Gas Separation Using PSA - in Separation Technology, p. 201 edited by E.F.VANSANT, Elsevier Science B.V. Amsterdam 1994
6. SHIVAJI, SIRCAR, Gas Separation and Purification, **VII**, nr. 2, 1993
7. SCHROTER,H.J., Gas Separtion and Purification, **VII**, nr.4,1993, p. 247
8. FAROOG, S., RATHER M.N. și HIDAJAT, H. Chem. Eng.**Sci., 48**, nr. 24, 1993, p. 4 129
9. ARMOR, J.N. și CABRERA A.L., Brevet SUA 5 071 450/dec.10.1991
10. RUTHVEN,D.M., XN, Z., FAROOG, S., Gas Separation and Purification, **VII**, nr. 2, 1993, p. 75
11. STANCIU,V., DAVID, E. și ȘTEFĂNESCU, D., Rev. Chim. **(București), 46**, nr. 4, 1995, p. 344


Intrat în redacție : 8 XI 1995

VIORICA PARASCHIVESCU
ALEXANDRU DUCA
GHEORGHE IONESCU

# Transportori de oxigen cu cobalt (II)

## I. Stabilitate şi reversibilitate

C.Z.: 541.127.1:546.73

*The paper deals with the synthetic oxygen carriers matter, i.e. complex combinations, that can reversibly bind the molecular oxygen. The kinetic of this issue were studied e.g. the optimum adsorption - desorption time for the dissolved oxygen, adducts stability, pH influence, etc.*

Transportorii de oxigen sunt complecşi cu ioni ai elementelor tranziţionale, care leagă oxigenul reversibil sau ireversibil. Fixarea reversibilă a oxigenului:

$$\text{Transportor} + O_2 \rightleftharpoons \text{Transportor}\,(O_2) \qquad (1)$$

este un subiect actual atât în chimia combinaţiilor complexe, în general, cât şi în biochimie pentru elucidarea unor probleme privind legarea oxigenului în transportorii de oxigen naturali.

Dintre ionii care pot forma chelaţi transportori de oxigen se pot aminti în primul rând ionii metalelor din grupa a VIII-a (Fe, Co, Ni, Ir, Rh, Pt etc), dar se cunosc şi complecşi ai cuprului, manganului şi reniului care au această însuşire [1-4].

În cazul fixării oxigenului de către unii complecşi ai Co(II) cu amoniac, baze Schiff, poliamine alifatice şi aminoacizi raportul de combinare este de $2Co:1O_2$ [3-9].

Eliberarea oxigenului din aducţii respectivi se poate realiza şi controla prin modificarea condiţiilor de reacţie (temperatrură, *p*H [1], presiune [10] sau prin trecerea unui curent de gaz inert).

Considerând că măsurarea oxigenului dizolvat participant la aceste sisteme reversibile poate pune în evidenţă aspecte importante ale acestei clase de compuşi, transportorii de oxigen, s-a studiat comportarea în soluţie apoasă saturată cu aer a complecşilor cu $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ şi $[Co\ en_3]^{2+}$ (en=etilendiamină). Aspectele cinetice abordate au fost: timpul optim de absorbţie - eliberare a oxigenului dizolvat, stabilitatea aducţilor, influenţa unor factori (concentraţia $Co^{2+}$, *p*H, temperatură, timpul de barbotare a $N_2$) asupra reversibilităţii sistemului, ecuaţia cinetică.

### Rezultate şi discuţii

Determinările au fost făcute într-o celulă etanşă, la 298 K în volum de 25-30 ml, sub agitare (fig. 1). Pentru măsurarea oxigenului dizolvat s-a utilizat un senzor electrochimic cu membrană, etalonat conform [11]. Ca mărime fizică măsurată s-a considerat numărul de diviziuni de un galvanometru cu sensibilitatea $10^{-9}$ A/div.

Fixarea oxigenului în complecşii Co(II) cu amoniac şi etilendiamina decurge repede (3-20 min), curbele $C_{O2}$ - timp suprapunându-se cu cea corespunzătoare oxidării $Na_2SO_3$ (fig.2, 3). Pentru timpul optim de fixare a oxigenului în aceşti complecşi s-a considerat timpul pentru care $\Delta X = X_i - X_t$ are valoare minimă, unde $X_i$ reprezintă numărul de diviziuni indicat la introducerea senzorului în apă saturată cu aer şi $X_t$ valoarea minimă indicată după formarea aductului prin consumarea oxigenului dizolvat. Existenţa unui timp optim pentru care această diferenţă este maximă rezultă din faptul că semnalul senzorului este în funcţie de mai multe procese simultane printre care: reacţia de electrod, difuzia prin membrană, adsorbţia oxigenului la formarea aductului etc.

Ing. VIORICA PARASCHIVESCU, ing. ALEXANDRU DUCA şi ing. GHEORGHE IONESCU, Universitatea Tehnică, "Gh. Asachi", Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

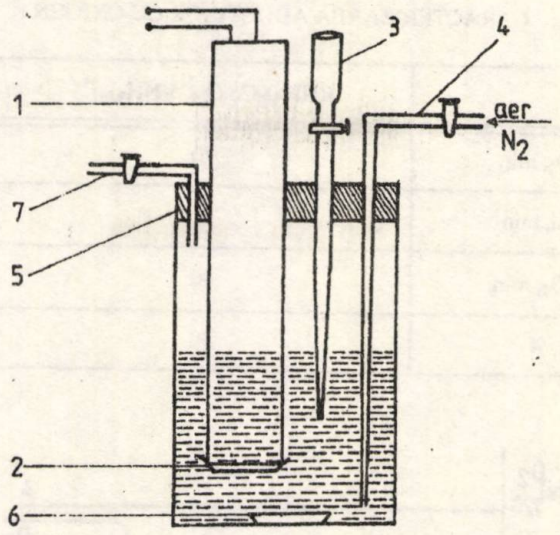



Fig.1. Celula pentru studiul transportorilor de oxigen
*1* - senzor $O_2$; *2* - membrană polietilenă; *3* - pâlnie pentru reactivi;
*4* - tub de sticlă pentru aer, $N_2$; *5* - dop; *6* - agitator magnetic;
*7* - tub pentru evacuare gaz

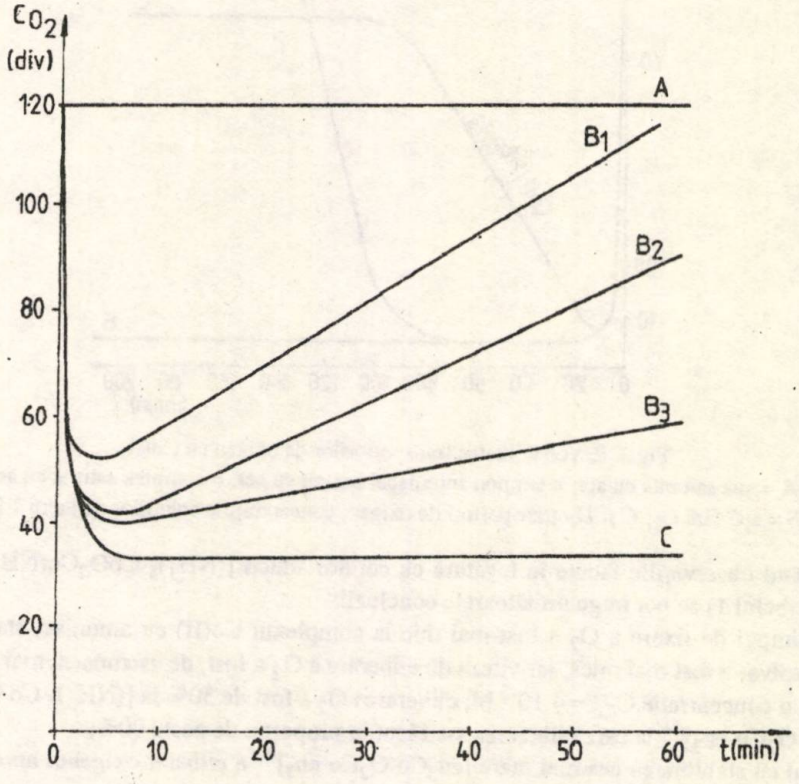



Fig. 2. Comportarea complecșilor Co(II) cu $NH_3$ în soluții saturate cu aer
*A* = apă saturată cu aer, tampon amoniacal 1 M, complex;
*B* = complex cu amoniac $B_1 = Co^{2+} = 2\ 10^{-2}M$;
$B_2 = Co^{2+} = 4.10^{-2}M$; $B_3 = Co^{2+} = 8.10^{-2}M$;
*C* = tampon amoniacal 1M + $Na_2SO_3$ 1 M sau numai $Na_2SO_3$ 1 M

**Tabelul 1**

CARACTERIZAREA ADUCȚILOR CU OXIGEN

| Caracteristici | $[(NH_3)_5Co\ O_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ | $[en_3Co\ O_2Co\ en_3]^{4+}$ |
|---|---|---|
| Timpul de fixare a $O_2$, min | 10 | 20 |
| Stabilitatea aductului, min | 1 | 40 |
| Timp de eliberare a $O_2$, min | 90 | 90 |
| Grad de eliberare, % | 50 | 97 |

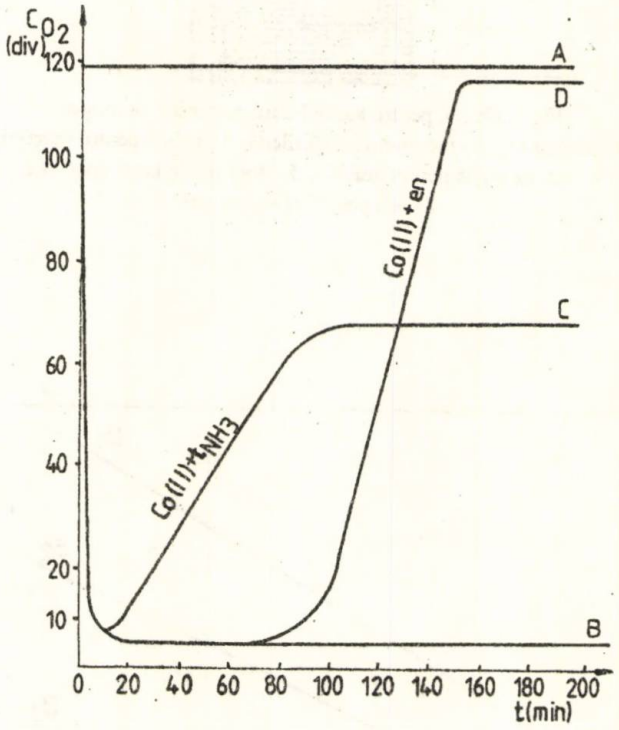



Fig.3. Reversibilitatea transportorilor de oxigen cu Co(II)
*A* = apa saturată cu aer; = tampon amoniacal saturat cu aer; = complex saturat cu aer
*B* = apă fără $O_2$; *C* și *D* - transportori de oxigen; concentrațiile soluțiilor de lucru 1 M

Sintetizând observațiile făcute în legătură cu cei doi aducți $[(NH_3)_5\ CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ și $[en_3Co\ O_2Co\ en_3]^{4+}$ (tabelul 1) se pot trage următoarele concluzii:

- dacă timpul de fixare a $O_2$ a fost mai mic la complexul Co(II) cu amoniac, stabilitatea acestui aduct cu $O_2$ dizolvat a fost mai mică, iar viteza de eliberare a $O_2$ a fost, de asemenea, mai mică:
- pentru o concentrație $C_{Co} = 4.10^{-2}$ M, eliberarea $O_2$ a fost de 50% la $[(NH_3)_5\ Co\ O_2\ Co(NH_3)_5]^{4+}$ față de $[en_3Co\ O_2Co\ en_3]^{4+}$ la care eliberarea s-a făcut în proporție de peste 90%;
- aductul cu stabilitatea cea mai mare $[en_3Co\ O_2Co\ en_3]^{4+}$ a eliberat oxigenul aproape total atunci când s-au modificat unele condiții(*p*H).

Explicația ar putea fi pusă pe seama structurii celor doi complecși, efectul de stabilizare a legăturii Co – $O_2$ părând să crească cu tăria bazică a ligandului($NH_4OH$ : $K = 1{,}79.10^{-5}$, en: $K_1 = 2{,}88.10^{-5}$, $K_2 = 8{,}71.10^{-8}$).

Fixarea și eliberarea oxigenului depinde de stabilitatea complecșilor Co(II) față de *p*H. Pe baza acestei observații s-au realizat cinci cicluri de fixare-eliberare a $O_2$ de câte 12 min fiecare la *p*H < 6 și respectiv *p*H > 8 (fig. 4).

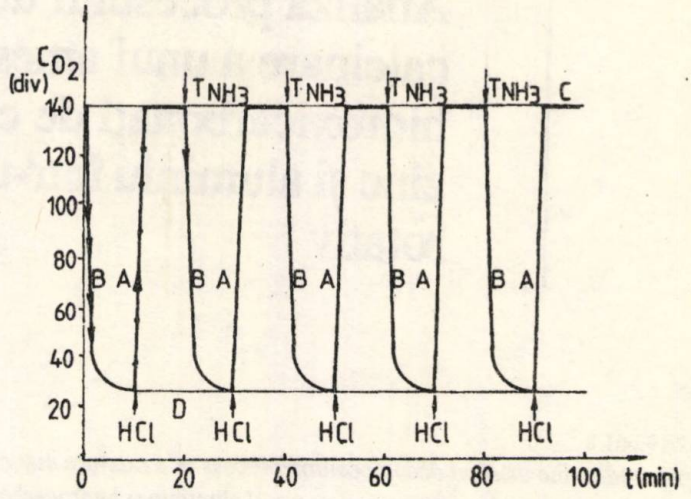



Fig.4. Cicluri oxigenare-dezoxigenare la Co $en_3^{2+}$ în funcție de *p*H.
Concentrațiile soluțiilor de lucru - 1 M

## Concluzii

Rezultatele obținute confirmă faptul că trannsportorii de oxigen pot funcționa reversibil și că într-un anumit interval de timp nu are loc nici oxidarea cobaltului din complex. Este de așteptat o scădere a capacității de fixare a oxigenului după mai multe cicluri de oxigenare-dezoxigenare, numărul acestora fiind, așa cum semnalează unii autori, de ordinul sutelor [3,7].

## Bibliografie

1. MARCU, G., Chimia compușilor coordinativi, Ed.Academiei, București, 1984, p. 312
2. GRECU, I., NEAMȚU, M. și ENESCU, L., Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice, Ed. Junimea, Iași, 1982
3. AYMES, J. și PARIS, M.R., Bulletin de la Société Chim. de France, **II**, martie-aprilie, 1980, p. 175
4. MARCU, G. BOTAR, A., și NAUMESCU, A., Rev. Roum. Chim, **31**, nr. 11-12, 1986, p. 981
5.PĂTRUȚ, A., MARCU, G. și BOTAR, A. Rev.Chim.(București), **40**, nr. 9-10, 1989
6. STRĂJESCU, M. și TEODOR, F., Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj-Napopca, 1979, p. 363
7. FRANK, J.P., Revue de l'Institute Français du Petrole, **XXIV**, nr. 6, 1969, p. 710
8. ROMAN, L. și BÂRZU, O., Implicații biomedicale ale combinațiilor complexe, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979
9. VALENTINE, J. ș.a., Inorg. Chem., **10**, 1971, p. 219
10. MOMENTEAU, M., L'actualite Chimique, iunie-iulie, 1989
11. MATEI, F., PARASCHIVESCU, V., și IONESCU, G. Rev.Chim,(București), **42**, nr.8-9, 1991,

Intrat în redacție : 6 I 1994

ILEANA LUJERU
ELENA POPA

# Analiza procesului de calcinare a unui amestec de hidroxicarbonaţi de cupru, zinc şi aluminiu într-un cuptor rotativ

C.Z.: 542.49:661.8

*The paper studies the thermal decomposition process of a mixture made up of various sized solid particles, containing zinc and aluminium hydrocarbonates, in a rotary oven.*

*Starting from finding that the decomposition reaction is not final in the whole mass of particles, under the actual oven operating conditions, some modifications are proposed for a total conversion of all particle fractions in the feed. These changes are meant at the solid granulometry and oven operating characteristics.*

În procesul tehnologic continuu de obţinere a catalizatorilor de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă amestecul de hidroxicarbonaţi de cupru, zinc şi aluminiu, după uscare şi granulare, se calcinează într-un cuptor rotativ. Amestecul de oxizi rezultat se tabletează sub formă de pastile cilindrice. Pastilele de catalizator, în spărtură, nu prezintă o omogenitate a culorii, apare un spectru de culori, de la albastru-verde, caracteristica amestecului de hidroxicarbonaţi, până la cea neagră, specifică amestecului de oxizi. Aceste "insulițe" de culoare apar deoarece timpul de staţionare a materialului în cuptor nu este suficient pentru definitivarea reacţiei de descompunere în toată masa particulelor, în special în cele cu diametrul mai mare.

**Consideraţii teoretice**

Descompunerea termică a unor substanţe aflate sub formă de particule solide face parte din categoria reacţiilor fluid-solid necatalitice. Acest fel de reacţii pot fi reprezentate sub forma [1.2]:

$$bB\ (\text{solid}) \rightarrow A\ (\text{solid}) + C\ (\text{fluid})$$

Mecanismul de desfăşurare a unui astfel de proces este în general complex şi, pentru tratarea teoretică simplificată, se utilizează două modele şi anume: modelul cu miez nereacţionat şi modelul cu reacţie uniform distribuită în tot volumul particulei.

Primul model presupune că reacţia are loc într-o zonă foarte mică, ce avansează de la exteriorul spre interiorul granulei, separând două regiuni: una la exterior, formată din produşi, şi una din interior, formată din reactanţi solizi. Cel de-al doilea model presupune că reacţia are loc simultan în tot volumul particulei şi este întâlnit în situaţia în care particula este suficient de poroasă şi reacţia chimică decurge cu viteză moderată, comparabilă, ca ordin de mărime, cu cea a transferului de masă prin stratul de produs [3]. Observaţiile practice arată că modelul cu miez nereacţionat reprezintă, cu rezultate satisfăcătoare, o serie de procese reale şi acesta se va aborda în contextul lucrării.

Desfăşurarea procesului eterogen de descompunere cuprinde următoarele etape:

- reacţia chimică propriu-zisă;
- difuzia produşilor gazoşi prin stratul poros solid spre suprafaţa exterioară;
- difuzia produşilor gazoşi prin filmul de gaz din jurul particulei în mediul fluid.

Ing. ILEANA LUJERU şi ing. ELENA POPA, Centrul de Cercetări Îngrăşăminte Chimice, Craiova

Viteza globală a procesului va fi influențată de etapa, care se desfășoară cu viteza minimă.

Ecuațiile cinetice, corespunzătoare etapei determinante de viteza, sunt expresii care corelează timpul de reacție cu conversia reactantului solid, sau dimensiunea miezului de reactant solid rămas nedescompus. Expresia matematică depinde de geometria particulei solide. Conversia reactantului solid $B$, $X_B$, se corelează cu dimensiunea miezului care, pentru o granulă sferică, devine:

$$X_B = \frac{\begin{matrix}\text{[masa inițială a reactantului } B \\ \text{în particulă]}\end{matrix} \quad \begin{matrix}\text{[masa curentă a reactantului } B \\ \text{din particulă]}\end{matrix}}{\text{[masa inițială a reactantului } B \text{ din partic]}} = i - \left(\frac{r_m}{R}\right)^3 \tag{1}$$

$r_m$ fiind raza miezului nedescompus, iar $R$ este raza particulei inițiale.

Pentru particule sferice cu dimensiune constantă în timp, expresiile cinetice izoterme conversie-timp, pentru o anumită etapă determinantă de viteză, sunt:

- difuzia prin filmul exterior etapă determinantă:

$$\frac{t}{t^0} = X_B \tag{2}$$

$$t^0 = \frac{C_B R}{3bk_G C_C} \tag{3}$$

- difuzia prin stratul de produs solid etapă determinantă:

$$\frac{t}{t^0} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \tag{4}$$

$$t^0 = \frac{C_B R^2}{6bD_{ef} C_C} \tag{5}$$

- reacția chimică etapă determinantă:

$$\frac{t}{t^0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \tag{6}$$

$$t^0 = \frac{C_B R}{bk_S C_C} \tag{7}$$

În aceste expresii $C_B$ este concentrația reactantului $B$ din faza solidă;

$t^o$ - timpul necesar conversiei totale;

$k_G$ - coeficientul de tansfer de masă prin filmul de gaz;

$D_{ef}$ - coeficientul efectiv de difuzie a produsului gazos prin stratul de produs;

$C_c$ - concentrația produsului $C$ în fază gazoasă;

$k_s$ - constanta vitezei reacției chimice raportată la suprafață.

Dimensiunea particulei solide se poate modifica în timp, fie datorită apariției unui produs cu densitate diferită de a reactantului, fie datorită obținerii unui produs friabil. În acest caz, pentru o viteză constantă a fluidului și difuzia prin filmul exterior, etapa determinantă de viteză, ecuația cinetică izotermă pentru particule sferice are forma:

$$\frac{t}{t^0} = 1 - (1 - X_B)^{1/2} \tag{8}$$

$$t^0 = \alpha \frac{R^{3/2}}{c_c} \tag{9}$$

$\alpha$ fiind o constantă, iar pentru etapa determinantă reacției chimice sunt valabile ecuațiile (6) și (7). În multe cazuri reale, amestecul este format din particule solide de mărimi diferite. Cu ecuația de viteză adecvată treptei determinante de viteză se poate obține conversia pentru fiecare granulă de rază $R_i$ pentru un anumit timp de staționare a amestecului la temperatură constantă de reacție. În acest caz, fracția de solid $B$,

netransformat din amestecul respectiv, se determină cu relaţia:

$$1-\bar{X}_B = \sum_{R(t_D<t_0)}^{R_m} [1-X_B(R_i)]\,y_i \qquad (10)$$

$R(t_D = t^0)$ este raza particulelor pentru care timpul de staţionare $t_D$ este cel necesar conversiei totale;

$R_m$ - raza particulei cu dimensiunea maximă;

$y_i$ - fracţia masică de granule de mărime $R_i$.

Particulele cu raza $R_i$ pentru care timpul de staţionare în cuptor este mai mare decât timpul necesar conversiei totale nu contribuie la fracţia netransformată.

Din ecuaţiile (2-7) ale vitezei de reacţie rezultă că pentru două particule solide de mărimi diferite, însă constante în timp, pentru aceeaşi conversie a acestora, între durata de reacţie şi raza particulelor există relaţiile [1-3].

- când determinantă este difuzia prin film;

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_2^0}{t_1^0} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{1,5-2} \qquad (11)$$

- când determinantă este difuzia prin produs:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_2^0}{t_1^0} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \qquad (12)$$

- când determinantă este reacţia chimică:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_2^0}{t_1^0} = \frac{R_2}{R_1} \qquad (13)$$

Pentru proiectarea sau modelarea unui reactor pentru un proces fluid-solid necetalitic trebuie stabilită ecuaţia cinetică a reacţiei pentru particule, distribuţia mărimii particulelor solide, precum şi modul de deplasare în reactor atât a solidului cât şi a fluidului.

Curgerea prin reactor a solidului şi fluidului poate fi cu deplasare totală, ceea ce presupune acelaşi timp de staţionare pentru toate particulele în reactor şi o curgere cu amestecare perfectă în cazul stratului fluidizat. Compoziţia fluidului din reactor se consideră în tot volumul acestuia în cele mai multe cazuri [2].

**Analiza procesului de calcinare**

Alimentarea cuptorului rotativ se face continuu cu particule de mărimi diferite, având un regim de curgere cu deplasare totală a fluidului şi solidului prin cuptor.

Tabletele de catalizator, obţinute din materialul calcinat, în spărtură prezintă culoarea caracteristică a amestecului de hidroxicarbonaţi. Procesul de descompunere al acestora la oxizi nu s-a definitivat pentru toate particulele. Procesul de calcinare se poate astfel considera că se desfăşoară după modelul cu miez nereacţionat. Mărimea maximă a acestor "insuliţie", presupunând o formă sferică a acestora, ajunge până la un diametru de 2,2 mm şi acest miez rămâne de la descompunerea fracţiunii de particule cu diametru maxim din amestecul de alimentare a cuptorului.

În jurul granulei calcinate nu se formează o crustă să împiedice difuzia bioxidului de carbon şi a apei rezultate din reacţia de descompunere, ca atare se consideră că etapa determinantă de viteză este reacţia chimică de descompunere a hidroxicarbonaţilor.

Cuptorul rotativ are următoarele caracteristici constructive şi de funcţionare: lungimea 7 200 mm; diametrul interior 600 mm; rotaţia 2-5 rot/min; unghi de înclinare 15°; debit de alimentare 100 kg/h; temperatura de lucru 380°C pe toată lungimea acestuia. Timpul de staţionare a materialului într-un cuptor rotativ în funcţie de caracteristicile acestuia este dat de următoarea relaţie [4,5]:

$$t_D = \frac{L}{\pi n D tg\alpha} \qquad (14)$$

$$tg\alpha = \frac{\sin\upsilon}{\sin\varphi} \qquad (15)$$

$L$ este lungimea cuptorului; $n$ - turația; $D$ - diametrul interior; $\nu$ - unghiul de înclinare; $\varphi$ - unghiul de alunecare.

Unghiul de alunecare sau de desprindere a materialului, $\varphi$, variază între 30° și 40° [4,5]. Pentru turația cuptorului între 2-5 rot/min și o valoare a unghiului de alunecare de 3 5°, timpul de staționare a materialului în cuptor variază de la circa 2 min la maxim 4 min și 20 s.

Distribuția mărimii particulelor din amestecul de alimentare a cuptorului s-a făcut prin cernere, analiza granulometrică rezultată fiind prezentată în tabelul 1.

Presupunând o formă sferică a particulelor, o dimensiune constantă în timpul staționării în cuptor, precum și o izotermicitate a acestora în tot volumul lor, cu ajutorul ecuației (1) se poate calcula conversia realizată în fracțiunea de particule cu diametrul maxim. Miezul nedescomopus al acestora de culoare albastru-verde se regăsește pastilele de catalizator, dimensiunea maximă a acestuia constatându-se a fi 2,2 mm. Conversia particulelor de dimensiune maximă va fi astfel egală cu 0,76 pentru timpul de staționare în cuptor $t_D$, calculată cu relația (1).

**Tabelul 1**

CONVERSIA ȘI MĂRIMEA MIEZULUI NEREACȚIONAT PENTRU FRACȚIUNILE DE PARTICULE DIN AMESTECUL DE ALIMENTARE

| $R_i$, mm | Fracția masică $y_i$, % | $X_B$ | $t°(R_i)$ min | $1 - X_B$ | $(1-X_B)y_i$ | $r_m$, mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,78 | 3 | 0,76 | 11'05" | 0,24 | 0,007 | 1,11 |
| 1,41 | 11 | 0,85 | 8'43" | 0,15 | 0,0165 | 0,75 |
| 1,14 | 14 | 0,91 | 7'22" | 0,09 | 0,0126 | 0,51 |
| 0,90 | 8 | 0,98 | 5'38" | 0,02 | 0,0016 | 0,24 |
| 0,65 | 22 | ~1 | 4'29" | 0 | | |
| 0,35 | 15 | 1 | 2'09" | 0 | | |
| 0,25 | 9 | 1 | 1'50" | 0 | | |
| 0,15 | 9 | 1 | 1'30" | 0 | | |
| 0,09 | 9 | 1 | 54" | 0 | | |
| $\overline{X}_B = 0,963$ | | | | | $1 - \overline{X}_B = 0,037$ | |

În timpul efectuării analizei, cuptorul funcționa cu o turație de 2,1 rot/min corespunzându-i un timp de staționare a materialului de 4 min. Cu ecuația cinetică (6) se determină timpul necesar conversiei totale a particulelor cu diametru maxim, acesta fiind de circa 11 min. Conversia totală pentru fracțiunile mai mici de particule din amestecul de alimentare a cuptorului se va realiza după un timp de staționare $t$ ($R_i$), calculat cu relația (13).

Conversia realizată pentru fracțiunile de particule cu rază mai mică de 1,78 mm și mărimea miezului nereacționat calculat cu relația :

$$r_m = R_i \sqrt[3]{1 - X_B} \tag{16}$$

derivată din relația (1) sunt prezentate în tabelul 1.

Fracția de material rămas netransformat în amestecul de particule, calculată cu relația (10) este 0,037.

## Optimizarea procesului de calcinare

Pentru definitivarea procesului de descompunere a amestecului de hidroxicarbonați în cuptorul rotativ la temperatura de lucru se poate acționa asupra mărimii particulelor din amestecul de alimentare și/ sau asupra caracteristicilor de funcționare a cuptorului, care influențează durata de staționare a materialului în zona de reacție.

Menținerea caracteristicilor funcționale ale cuptorului și reducerea dimensiunii particulelor din amestecul de alimentare la o valoare maximă a razei de 0.65 mm va duce la o descompunere în tot volumul granulelor. Modificarea granulometriei materialului poate să influențeze faza de tabletare a acestuia prin modul cum sunt umplute matrițele și posibilitățile de eliminare a aerului în timpul presării [6], cu efect asupra rezistenței mecanice a pastilelor.

Prin funcționarea cuptorului la turația minimă timpul de staționare a materialului în cuptor va fi de 4 min și 23 s, durata insuficientă pentru descompunere, aceasta, conform tabelului 1, trebuie să fie de 11 min. Prin reducera unghiului de înclinare a cuptorului de la 15° cât este în prezent și pentru rotații diferite ale cuptorului, presupunând același unghi de alunecare a materialului, timpii de staționare a materialului sunt prezentați în tabelul 2.

**Tabelul 2**

TIMPUL DE STAȚIONARE A MATERIALULUI ÎN CUPTOR ÎN FUNCȚIE DE ROTAȚIE ȘI UNGHIUL DE ÎNCLINARE A CUPTORULUI

| V° | 15 | 10 | 6 | 5 | 4 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| tg α | 0.4512 | 0.3027 | 0.1822 | 0.1519 | 0.1216 | 0.09125 |
| $n$ = 2 rot/min | 4'23" | 6'30" | 10'48" | 13'10" | 16'11" | 21'34" |
| $n$ = 3 rot/min | 3'23" | 4'20" | 7'40" | 9'13" | 10'47" | 14'22" |
| $n$ = 4 rot/min | 2'11" | 3'15" | 5'24" | 6'55" | 9' | 11'17" |

Menținând aceeași granulometrie a amestecului de particule și rotația cuptorului rămânând în aceleași limite, o reducere a unghiului de înclinare a cuptorului la o valoare de circa 5° asigură timpul de staționare necesar și conversiei fracțiunilor de particule cu diametru maxim.

Pentru obținerea unui timp de staționare necesar conversiei totale a particulelor cu diametrul maxim, menținând aceeași granulometrie și același unghi de înclinare a cuptorului, turația acestuia trebuie redusă la 0,77 rot/min.

## Concluzii

Descompunerea termică a amestecului de hidroxicarbonați de cupru, zinc și aluminiu la oxizii respectivi, în cuptorul rotativ, poate fi definitivată în două moduri:

1. Reducerea dimensiunilor particulelor din amestecul de alimentare la un diametru de circa 1,3 mm cu menținerea unghiului de înclinare și a turației la valorile existente. În acest caz se va urmări comportarea materialului calcinat la tabletare.

2. Creșterea duratei de staționare a materialului, cu actuala granulometrie, în cuptorul rotativ care se poate realiza prin reducerea unghiului de înclinare la circa 5° sau reducerea turației la circa 0,77 rot/min.

## Bibliografie


1. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
2. LEVENSPIEL, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1967
3. MUNTEAN, O., WOINAROSCHY, A. și BOZGA, G., Aplicații la calculul reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1984
4. TEOREANU, I., Calcule și operații, utilaje și instalații termotehnologice din industria silicaților, Ed. Didactică, București, 1983
5. TEOREANU, I. și BECHERESCU, D., Cuptoare și utilaje în industria silicaților, I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973
6. TEOREANU, I și BECHERESCU, D., Cuptoare și utilaje în industria silicaților, II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973


Intrat în redacție: 24 III 1994

GHEORGHE SZEKELY
ILEANA VASILESCU

# Aplicaţii ale unor sisteme expert în diverse domenii ale industriei chimice

C.Z.: 66.01:621.391

*The paper is a basic approach in the expert system domain; it discusses the comparison with the decision support systems in order to highlight the areas of similarity. A methodology in designing control units for technological plants is described as well as some recent applications.*

## Sistemele expert şi sistemele suport al deciziei

Inteligenţa artificială este replica pe care maşina este capabilă să o dea percepţiei umane; ea implică activitatea de învăţare, planificare, judecare şi decizie. Sistemele suport pentru decizii (SSD) şi sistemele expert (SE) derivă din tehnologiile de inteligenţă artificială, fiind o extensie logică a sistemelor de informaţii (SI) bazate pe noile calităţi ale dezvoltării software şi hardware. Astfel, se poate afirma că:

SI - dă răspuns la întrebarea "CE ?";

SSD - dă răspuns la întrebarea "CE...DACĂ ?";

SE - dă răspuns la întrebarea "DACĂ...ATUNCI ?".

Aşadar, SE fac legătura între SI şi SSD, integrând o parte a funcţiilor acestora şi ducându-le la îndeplinire prin utilizarea tehnicilor de inteligenţă artificială.

SE este (fig. 1) un sistem de calcul care incorporează cunoştinţe organizate, acoperind o arie specială a priceperii umane, suficiente pentru a realiza o consultanţă competentă şi efectivă; scopul unui SE este, deci, acela de a-l imita pe expert într-o sarcină bine definită.

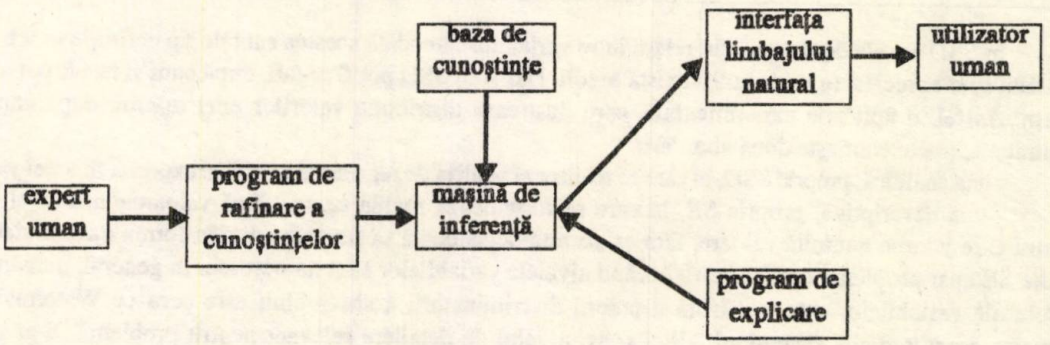



Fig. 1. Componentele unui sistem expert

Pentru aceasta cunoştinţele pe care le deţine trebuie să fie de două tipuri:

- faptice / declarative - ele trebuiesc achiziţionate de la unul sau mai mulţi experţi şi apoi reprezentate; sunt, aşadar, de competenţa ingineriei cunoaşterii;

- procedurale - prin aceste cunoştinţe este imitată modalitatea prin care expertul manevrează cunoştinţele declarative, aşa-numita "inferenţă".

Ing. GHEORGHE SZEKELY, ROMTENSID S.A., Laborator Cercetări Detergenţi;
ing ILEANA VASILESCU, Institutul Central de Chimie, Bucureşti

SSD constă într-un model logic, care interacţionează cu un model de date printr-un calculator; acesta este legat de utilizator prin intermediul unei interfeţe om-calculator.

Comparând definiţiile celor două concepte par să existe mari deosebiri între ele. Dacă însă, se analizează componentă cu componentă, comparaţia arată existenţa unei largi similitudini.

*Baza de cunoştinţe*

Numitorul comun al SE şi SSD este baza de date care conţine elemente de structură identice dar numite diferit (tabelul 1), ca o consecinţă probabilă a formaţiei diferite a colectivelor dominate de ingineri de sistem în primul caz şi de statisticieni în cel de-al doilea, deşi ambele multidisciplinare.

**Tabelul 1**
COMPARAŢIE ÎNTRE TERMINOLOGIA DSS/EXS

| DSS | SE |
|---|---|
| entitate | obiect |
| variabilă | atribut |
| valoare | valoare |
| relaţie | regulă |
| plaja de aplicaţie a modelului matematic | domeniul de valabilitate a regulii |
| modelul logic | baza de cunoştinţe |
| modelul datelor | baza de date |
| specialist în modelarea matematică | specialist în ingineria cunoaşterii |
| proiectant | proiectant |
| calculator | maşina de inferenţă |

În SSD bazele de date conţin relaţii între variabile; câteodată acestea sunt de tip definiţie ($a = b \times c$), altădată sunt aprecieri ($a < b$). În SE există reguli. Dar şi în SSD pot fi reguli, după cum şi în SE pot exista relaţii. Astfel, o aplicaţie experimentală, care ilustrează distribuţia valorilor unei mărimi după anumite argumente, poate cunoaşte două abordări:

- una analitică, proprie SSD, în care se realizează analiza de regresie şi se obţine expresia funcţiei $y=f(x)$;
- una descriptivă, proprie SE, în care se formulează regula ce specifică valoarea/intervalul lui x pentru care y are o anumită valoare, fără ca această dependenţă să fie convertită în forma matematică. La multe SE apar probleme combinatoriale când nivelele variabilelor sunt numeroase. În general, numărul de nivele ale variabilelor este o măsură a puterii discriminatorii a sistemului; este ceea ce Waterman [5] numeşte granularitatea sistemului, altfel spus, nivelul de detaliere relevant pentru problemă. S-ar putea obţine o raţionalizare a puterii de calcul prin folosirea ecuaţiei. În plus, între valorile lui x e o plajă destul de largă pentru care y are o valoare unică, pe când o ecuaţie dă o expresie precisă. Există, totuşi, domenii în care informaţia este de tip vag şi transpunerea sa într-o formă precisă introduce erori semnificative; tocmai în aceste domenii este indicată folosirea SE.

Aparent, o diferenţă fundamentală este că SSD are un model de date, în timp ce SE conţine text. Totuşi, SE include, adesea, şi baze de date ca şi un model de date folosit pentru utilizarea răspunsurilor date de utilizator, iar SSD conţine şi el, adesea, texte-ghid.

Singura diferenţă semnificativă este aceea că SE prezintă proprietatea "moştenirii", calitatea sistemelor orientate pe obiect care posedă facilitatea ca un "fiu" - în accepţiunea din teoria reţelelor - să moştenească caracteristicile "tatălui".

Se poate face, de asemenea, apropierea între şelurile folosite în SE şi termenul de "generatoare de bază de date" din SSD. Un şel este un program care oferă un cadru în interiorul căruia cunoştinţele pot fi manevrate, de multe ori în forma regulilor de producţie; şelul, ca atare, este gol de cunoştinţe. Situaţia este identică cu tabelele (spreadsheets), sau generatoarele - forme de software - folosite pentru dezvoltarea SSD. Ele oferă o matrice goală/albă, similară pachetelor de programare lineară.

*Maşina de inferenţă*

Inferenţa este procesul de formulare a unei concluzii plecând de la o premisă. În exemplul precedent, SSD a "dedus" o relaţie matematică. Maşina de inferenţă de la SE ia regulile care arată cum sunt folosite cunoştinţele faptice şi le interpretează ca adecvate. Totuşi, spre deosebire de programele de calculator, paşii nu sunt secvenţiali, determinaţi de programator; ei decurg din datele de intrare sau de rezultatele obţinute anterior în utilizarea sistemului. Similar, în tehnicile moderne de simulare din cercetarea operaţională activităţile sunt determinate dinamic în funcţie de date şi de consecinţele acestora. *Interfaţa cu limbajul natural* există şi în SSD astfel încât şi nespecialiştii le folosesc în mod direct drept sisteme de informare efectivă. SE are interfeţe pentru expert, dar şi pentru novice. Există procesoare de cuvinte în care apar pe ecran instrucţiuni, pentru altele acestea sunt la nivelul de decizie a utilizatorilor.

*Programele de explicare* se află doar la SE; ele reprezintă ceva mai mult decât facilităţi de depanare, respectiv, arată regulile şi paşii parcurşi la un moment dat în calculul unei variabile.

*Programul de rafinare a cunoştinţelor* rezultă din faptul că SE este "transparent" pentru novice, dar oferă o posibilitate mai mare decât în cazul SSD - prin regândirea logică a premiselor de rezolvare a problemelor - pentru cel în măsură să-l perfecţioneze.

În concluzie, deşi superficial SE şi SSD par să aibă puţine elemente în comun, unica deosebire importantă dintre ele este terminologia.

Apar diferenţele în:

- accentul pus pe anumite instrumente; ambele includ şi euristică şi relaţii matematice, dar în SE este preponderent primul aspect, pe când în SSD cel de-al doilea.

- perspectiva pe care o au dezvoltatorii în cele două situaţii: astfel, în SSD se utilizează instrumente matematice puternice, care depăşesc nivelul precizării ordinii unor obiecte/evenimente (nivel considerat suficient în SE). Acesta este, de altfel, unul din motivele atracţiei pe care o exercită SE pentru utilizatori.

SE reprezintă un suport pentru decizie care respectă perspectiva managerială. El este, într-o etapă de început, asistat de om, pentru ca, spre deosebire de maşină, omul este creativ, adaptiv, are experienţă senzorială, are cunoştinţe generale şi "bun simţ" (ceea ce, cel puţin deocamdată, maşina nu posedă).

**Controlul proceselor chimice pe baza cunoştinţelor**

În literatura de specialitate de dată recentă sunt ilustrate câteva exemple de utilizare a SSD şi SE în controlul proceselor chimice industriale.

*Controlul cu ajutorul SSD* se bazează pe modele. Modelele de proces pot fi teoretice sau empirice.

1. Modelele teoretice se bazează pe ecuaţii de stare fizică şi/sau chimică. Ele prezintă avantajul că oferă posibilitatea simulării desfăşurării procesului şi a determinării unor aspecte cantitative ale fenomenului care nu pot fi măsurate în mod direct. Dezavantajele, pe care le prezintă însă, sunt legate de dificultatea calculului - care necesită resurse mari de memorie şi timp pentru calculatoare - precum şi de relevanţă limitată la condiţiile specifice pentru care modelul a fost determinat (date fiind ipotezele simplificatoare utilizate adesea).

2. Modelele empirice; în cazul acestora este analizat numai comportamentul procesului considerat o cutie neagră, cu înregistrarea mărimilor de intrare şi a celor de ieşire din instalaţie urmată de prelucrarea statistică în vederea determinării corelaţiilor existente. Avantajele sunt în acest caz: precizia bună şi volumul mic de memorie şi putere de calcul necesare. Dezavantajele metodei sunt: absenţa posibilităţilor de extrapolare, precum şi absenţa răspunsurilor în caz de funcţionare defectuoasă.

*Controlul cu ajutorul SE:* o instalaţie poate fi controlată însă, şi euristic (prin dialog), printr-un algoritm de control al procesului. La operarea unei astfel de instalaţii sunt necesare cunoştinţe procedurale bazate pe experienţa operatorului care introduce puncte de referinţă în proces. El are o privire de ansamblu asupra instalaţiei şi poate interpreta corect multe condiţii secundare. Astfel se pot opera automat situaţii care nu pot fi modelate în mod precis şi uniform. Procedeul este reprezentat în figura 2.

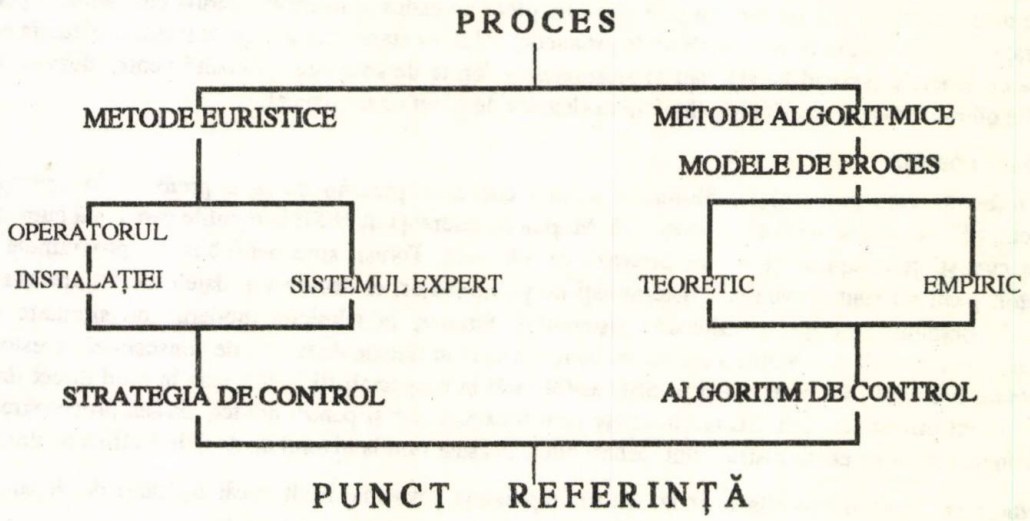



Fig. 2. Metodele de control aplicabile în instalațiile chimice

Literatura [1] recentă ilustrează cazul unei instalații noi de transesterificare la care producția este controlată euristic, cu ajutorul calculatorului. Într-un reactor de transesterificare, grăsimile sau uleiurile reacționează cu metanolul, rezultând esterii metilici ai acizilor grași și glicerină. În figura 3 este prezentată schema de principiu a unui bilanț de materiale raportat la reactorul de transesterificare. Se urmărește obținerea în condiții de profitabilitate a unui produs de o anumită calitate.

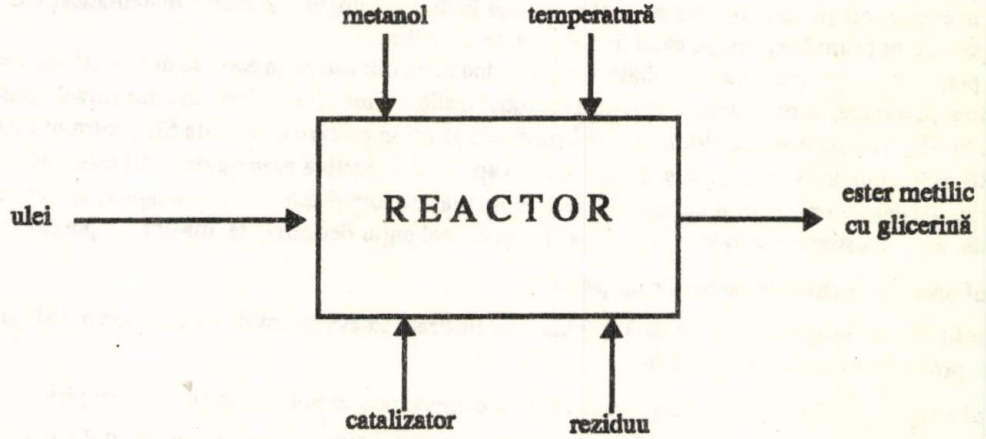



Fig. 3. Schema de principiu a procesului de transesterificare

Indicele de performanță al procesului este conținutul de glicerină rezultată în produs. Cu cât această valoare este mai mică, cu atât reacția a decurs mai bine. Cu creșterea calității produsului cresc, însă, costurile de producție, deoarece creșterea randamentului reacției este obținută prin creșterea temperaturii, a concentrației metanolului și a cantității de catalizator. De aceea se stabilește o limită maximă a concentrației de glicerină, care satisface restricțiile de calitate ale produsului rezultat. Dacă concentrația de glicerină este sub limita stabilită costurile de producție vor fi nejustificat de mari, iar peste o anumită valoare ea plasează produsul într-o marjă de neadecvanță calitativă. Operarea instalației, care are drept consecință obținerea unei anumite valori a concentrației de glicerină, este, deci, o problemă de optim.

Algoritmul de control euristic în această situație a urmărit condensarea valorilor obținute în clase și apoi în concepte în următoarele etape/trepte de limbaj logic (fig. 4).

1) Primul nivel conține informații asupra valorilor măsurate ale procesului și se numește nivel obiectual. De exemplu:

- "nivelul glicerinei este în prezent de 3%;
- nivelul glicerinei în urmă cu o oră a fost de 2%;
- nivelul glicerinei în urmă cu două ore a fost de 1%".

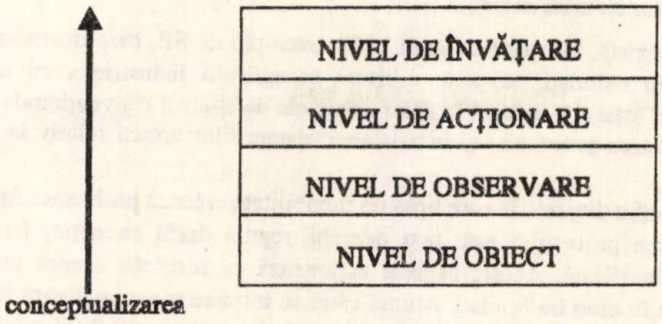



Fig. 4. Stadiile de conceptualizare ale nivelelor strategiei controlului uman

2) Al doilea nivel este denumit nivel de observație și conține informația condensată a nivelului obiectual. La acest nivel se operează cu concepte, de exemplu se notifică tendința conținutului de glicerină și anume: de creștere/de scădere/nici una. Astfel, mulțimea mărimilor măsurate și a rezultatelor obținute la analizele chimice este condensată în definiții. Trebuie găsite relații între datele procesului și anumite concepte. În cazul unor tendințe, de exemplu, dacă ultimele două valori (în prezent și acum două ore) se schimbă într-o direcție față de o a treia valoare (de acum 4 ore) informațiile obținute obiectual pot fi condensate în propoziția: "există o tendință de creștere".

Un alt concept definește valorile față de o referință. Se folosesc în aceste cazuri, de comparație, atributele: "prea ridicat/mult prea ridicat/normal/prea jos".

Dacă, de exemplu analizele indică 2,5-3% glicerină reziduală față de 2% acceptabil, aceasta se califică "prea ridicat". Cele două concepte de: "tendință" și de "distanță" sunt fundamentale.

3) Al treilea nivel: pornind de la aceste concepte se definesc reguli care implică nivelul de acțiune. La acest nivel se pune condiția logică "dacă" se înregistrează o anumită stare a unor mărimi, "atunci" se dă o anumită instrucțiune.

De exemplu:

"Dacă tendința conținutului de glicerină reziduală este în creștere și
dacă distanța față de valoarea limită este foarte mică și
dacă ultima schimbare în valoarea concentrației catalizatorului s-a înregistrat acum cel puțin o oră
atunci trebuie să se mai adauge catalizator".

4) La cel de-al patrulea nivel, nivelul de învățare, sistemul expert poate evalua o acțiune din trecut. Aceasta se poate petrece prin stabilirea unui set nou de reguli, folosind rezultatele valorilor propuse anterior, pentru a optimiza regulile de la nivelul de acțiune.

Fiecare acțiune este, deci, legată de un scop, și fiecărei acțiuni i se asociază o situație prevăzută. Dacă scopul nu este atins, atunci instrucțiunea de acțiune trebuie schimbată.

În aplicația descrisă s-a utilizat un pachet de programe comercial generator de reguli care introduce în memoria calculatorului așa-numitele "metareguli", reguli de deducere a regulilor.

În sistem (fig. 5) sunt incluse calculatoare care realizează controlul producției prin corelarea și interpretarea semnalelor provenite atât de la regulatoare convenționale PID, cât și de la dozările chimice. Acest sistem a fost deja aplicat industrial și s-a constatat că se economisește multă energie în comparație cu procedeul normal.

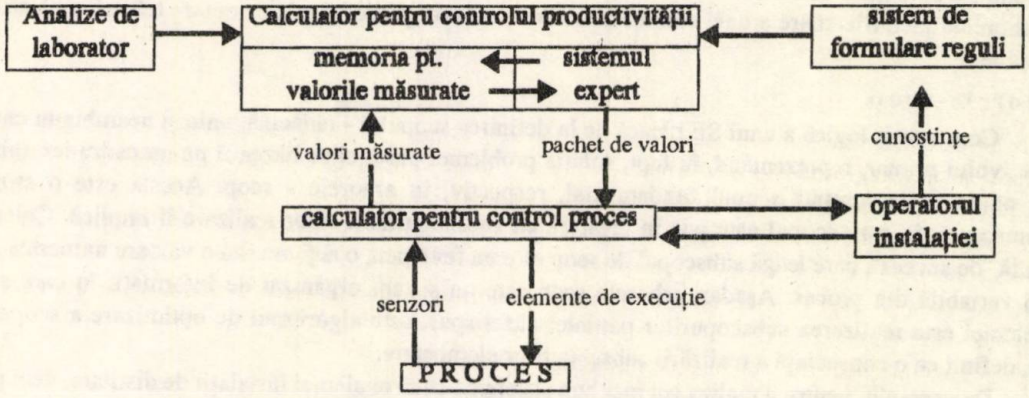



Fig. 5. Schema sistemului expert de control al procesului de transesterificare

**Tipuri de aplicaţii industriale ale unor sisteme-expert**

În literatura de specialitate există, începând cu anul 1960, exemple de SE, care ilustrează o nouă direcţie de interes pentru inginerii chimişti. SE sunt utilizate în aplicaţii industriale, cu includerea cunoştinţelor referitoare la procesul aflat sub control în chiar sistemele de control convenţionale [15]. Ele pot fi, astfel, utilizate în monitorizarea procesului şi în asistarea operatorilor umani relativ la ajustările oportune.

Nivelul productiv este un mediu dinamic în care lipsa de flexibilitate creează probleme. Apar mereu situaţii noi astfel încât actualizarea procesului este mai degrabă regulă decât excepţie, iar lucrurile evoluează rar aşa cum au fost planificate. Aceste aspecte acţionează ca restricţii asupra buclelor de automatizare care au fost realizate în mod tradiţional. Atunci când se impune o automatizare flexibilă şi adaptabilă, singura soluţie este inteligenţa artificială. Software-ul trebuie să fie sensibil, să reacţioneze la condiţiile instalaţiei, ceea ce implică în egală măsură senzori mai buni, dar şi tehnici superioare de prelucrare statistică a zgomotelor şi a datelor prost definite. De asemenea, se simte nevoia vizualizării procesului în termeni abstracţi şi a asistării deciziei. Tot aşa cum procesele tehnologice evoluează, şi sistemele lor de control vor trebui să evolueze.

Primele 500 companii din lume, din punct de vedere al capitalului, au investit mari sume pentru a testa modul în care inteligenţa artificială poate să le menţină în domeniul competitivităţii [15]. Astfel încât, după 1980 au început să se folosească SE nu doar în supravegherea tehnologiilor, cum ar fi procesele siderurgice la marile furnale, ci şi în proiectarea optimizată a utilajelor chimice, în modelarea coloanelor de distilare, a reactoarelor chimice.

*Crearea unor sisteme expert destinate proiectării sistemelor de control*

Crearea SE pentru proiectarea controlului structurilor logice aparţinând unui proces industrial aflat în funcţiune prezintă anumite dificultăţi. Una dintre acestea este competenţa propriu-zisă; pe de o parte e necesară prezenţa cunoştinţelor unui expert în tehnologia respectivă, căruia îi sunt familiare intimităţile procesului respectiv, iar pe de altă parte sunt necesare cunoştinţele specialiştilor în programare, pentru realizarea suportului dedicat. De aceea este deosebit de utilă existenţa unei metode standard, algoritmice, de alcătuire a acestui tip de SE.

În literatură au apărut descrieri ale metodologiei de realizare a unui astfel de SE pentru proiectarea sistemului de control al unei coloane de distilare [1]. Concepţia unui asemenea proiect este modulară, rezultând din buclele proporţional/integrale aflate în funcţiune; este alcătuită din:

- sistemul de reglare; buclele de reglare acţionează asupra compoziţiei, presiunii, a nivelelor lichidelor din instalaţie;
- sistemul de limitare, care evită devierea parametrilor în afara câmpului de operare în siguranţă ca şi operarea improprie echipamentului tehnologic (se evită depăşirea unei anumite limite a debitului de alimentare a coloanei de distilare sau este împiedicată golirea unor vase); el implică pe de o parte precizarea nivelelor impuse, iar pe de alta, fixarea toleranţelor;
- sistemul - suport al procesului continuu, în care se iau în calcul consecinţele fizice probabile ale unor fenomene continue implicate în proces; exemplu, aportul de căldură, curgerea continuă în reactoarele plasate în cascadă; aici se află baza de informaţii a corelaţiilor care pot fi stabilite între variabilele sistemului, aşa cum sunt ele înregistrate de-a lungul timpului de funcţionare. Acesta este punctul în care se diferenţiază potenţiale instalaţii identice, deoarece sistemul suport al procesului continuu reprezintă într-un fel amprenta identificatoare a unei entităţi dinamice care este procesul atât ca dotare tehnologică cât şi ca funcţionare.

Arborele-scop

Construcţia logică a unui SE pleacă de la definirea scopului - rădăcină, unic şi neambiguu enunţ al obiectivului primar, reprezentând, în fapt, soluţia problemei puse; el se bazează pe un cadru ierarhizat în care poate fi descompus scopul fundamental, respectiv, în arborele - scop. Acesta este o structură arborescentă, în care scopul este pus în legătură cu subscopurile a căror realizare îl implică. Calea aşa-numită "de succes", care leagă subscopul de scop este un fenomen, o acţiune sau o valoare numerică atinsă de o variabilă din proces. Aşadar, arborele scop este un sistem organizat de informaţii în care soluţia problemei este realizarea subscopurilor parţiale; altfel spus, este algoritmul de optimizare a scopului în sine, definit ca o consecinţă a realizării subscopurilor elementare.

De exemplu, pentru a realiza cel mai bun sistem de control al unei instalaţii de distilare, deci pentru a afla modalitatea optimă de control, este necesar să se asigure, în detaliu:

- cel mai bun control al compoziţiei distilatului;
- cel mai bun control al compoziţiei blazului;
- cel mai bun control al presiunii în coloană;
- cel mai bun control al temperaturii condensatului;
- cel mai bun control al raţiei de reflux;
- cel mai bun control al nivelului lichidului în coloană;
- cel mai bun control al debitului de alimentare a coloanei;
- cel mai bun control al aportului de căldură în blaz;
- cel mai bun control al îndepărtării căldurii din condensator.

În concluzie, un SE corect realizat asigură o "independenţă de gândire", de acţionare a calculatorului asupra instalaţiei prin buclele sale de automatizare. Schema de operare se asigură în SE prin scopurile secundare care se însumează în scopul principal (aici: menţinerea în regim optim a instalaţiei). Aşadar, în proiectarea SE trebuie să se ţină cont de toate variabilele manipulate în instalaţie, la nivelul de scopuri secundare.

### Căile de realizare a scopului

Odată completat şi precizat arborele-scop trebuiesc determinate căile de satisfacere a subscopurilor, acestea trebuiesc puse în legătură cu variabilele decizionale/de comandă care le determină. Astfel, SE este proiectat piesă cu piesă prin cuplarea variabilelor de comandă cu variabilele de control al procesului după anumite priorităţi definite de expertul tehnolog. La implementarea procedurii de cuplare este necesar să se ţină seama ce variabile de comandă au fost asignate căror variabile de proces, astfel încât să rezulte un proiect complet, neredundant. Metoda în sine nu poate spune cum trebuie să se facă cuplarea variabilă de comandă - variabila de proces, aceasta fiind specifică procesului, deci aflată exclusiv în competenţa tehnologului. Metoda arborelui-scop nu include, astfel, modul în care subscopurile pot fi satisfăcute de un set concret al datelor de intrare, ci descrie doar partea de soluţie implicată, concepţia de sinteză a arborelui-scop fiind generală, aplicabilă în proiectarea controlului oricărui proces.

### Baza de cunoştinţe

După completarea arborelui-scop poate să înceapă construirea bazei de cunoştinţe. Obiectele sau schemele vor fi definite ca reprezentând scopuri şi căi câştigătoare cu atributele necesare. Regulile vor fi scrise astfel încât să pună în legătură căile cu subscopurile şi subscopurile cu scopul. Astfel, construirea bazei de cunoştinţe constă din următoarele etape:

- crearea schemei scopurilor;
- crearea schemei buclelor de control;
- crearea schemei variabilelor de control/de proces;
- crearea schemei variabilelor de comandă;
- crearea schemei regulilor care pun în legătură scopurile;
- crearea regulilor de satisfacere a subscopurilor (precizarea căilor de succes);
- crearea regulilor de reprezentare a cunoştinţelor expertului tehnolog referitoare la cuplarea variabilelor de comandă cu cele de control;
- crearea aşa-numitelor "vederi", modele abstracte ale unor părţi din baza de date, cu scopul implementării limitărilor necesare proiectării sistemelor de regulatoare sau/şi a cunoştinţelor procedurale.

În acest punct sunt definiţi, potrivit literaturii de specialitate, "demonii". Ei sunt gărzi pasive ale bazei şi se constituie în noduri aflate în locurile înguste (în sens managerial) ale fluxului de informaţii. În general, ei au abilitatea de a schimba stadiul curent al soluţiei unei probleme executând această acţiune în condiţii predefinite. Un exemplu de demon este cel numit "DACĂ ESTE SCHIMBAT". El trimite valoarea pe care o găseşte în nodul căruia i s-a schimbat condiţia de realizare apelând, în consecinţă, la o altă procedură. Aceasta va verifica valoarea din nod şi va lua măsura adecvată.

În concluzie, se poate afirma că organizarea cunoştinţelor într-o bază de date după metodologia arborelui-scop prezintă următoarele avantaje:

1. Conduce la reprezentarea cunoştinţelor ca scheme ale căror noduri constau din subscopuri. Legăturile dintre acestea trebuie să aibă un atribut care să indice că au fost satisfăcute sau nu. Efortul de structurare a cunoştinţelor îl forţează pe autor la o mai bună înţelegere a posibilităţilor de soluţionare a problemei.

2. Reprezentarea ierarhică a cunoştinţelor le plasează pe acestea în poziţii relevante ca importanţă şi condiţii de realizare. Prioritatea subscopului rezidă din poziţia pe care o are în arbore, iar condiţiile

satisfacerii lui sunt date de reguli. Prin reprezentarea bazei de cunoştinţe în arbore-scop se organizează mai bine accesul la informaţie şi la modificarea/actualizarea sa.

3. Astfel reprezentată, baza de cunoştinţe devine independentă de expert. Arborele se referă la cunoştinţele profunde, care ţin de interdependenţa sistemică a cunoştinţelor şi care răspund la întrebarea "ce depinde de ce ?". Implementarea finală a arborelui-scop, care presupune concretizarea căilor de satisfacere a scopurilor este esenţială; ea se află în competenţa expertului tehnolog. Aceasta este partea de cunoştinţe care răspunde la întrebarea "cum depinde ?".

*Sistem-expert pentru conducerea procesului într-o instalaţie de uscare-atomizare*

Conducerea cu ajutorul SE a procesului tehnologic la obţinerea detergenţilor, respectiv la uscarea prin atomizare, creşte în ultima vreme în importanţă.

Procesul de atomizare se realizează prin evaporarea momentană a apei din picăturile de "slurry" într-un curent de aer cald; pentru atingerea acestui scop sunt folosite duzele de pulverizare.

În figura 6 este prezentată schema tehnologică a procesului de uscare prin pulverizare. Criteriile de performanţă urmărite în principal în proces sunt greutatea volumetrică şi umiditatea reziduală a granulelor.

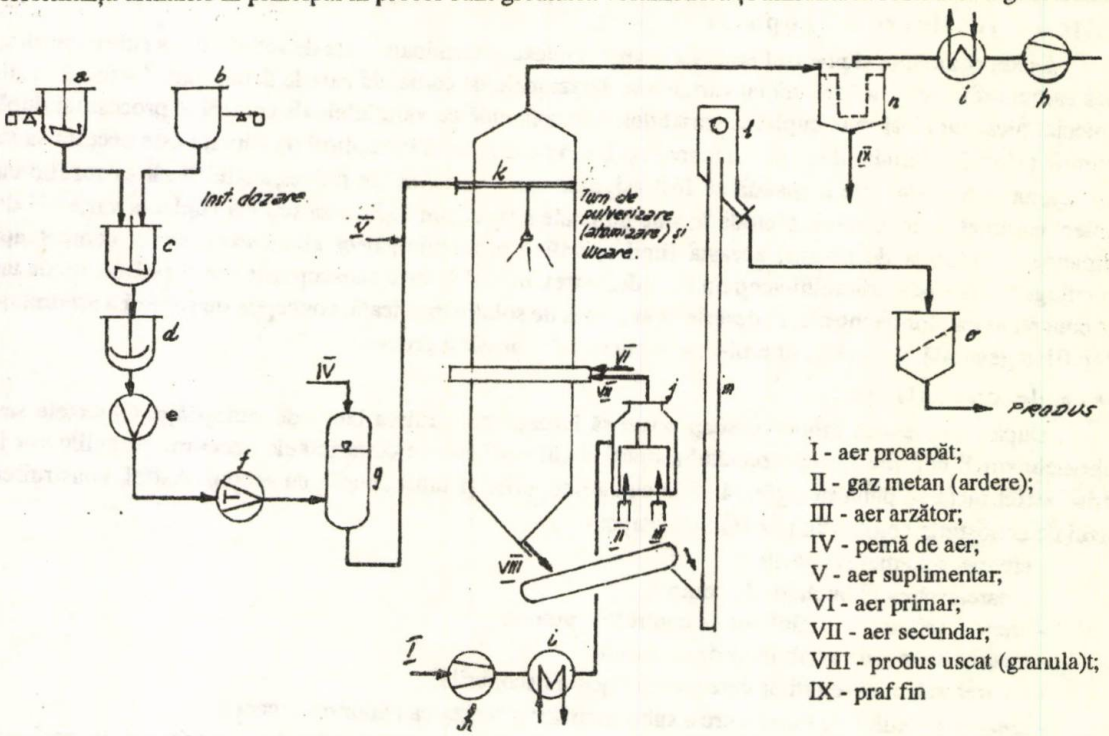



Fig. 6. Schema unei instalaţii de uscare prin atomizare cu:
*a* - vas de dozare; *b* - vas de dozare; *c* - vas de amestecare; *d* - vas tampon; *e* - pompa de presiune medie şi joasă; *f* - pompa de presiune înaltă; *g* - vas tampon presiune; *h* - exhaustor; *i* - schimbător de căldură; *j* - arzător; *k* - nivelul la care se află duzele; *l* - separator airlift; *m* - airlift; *n* - filtru; o - sită.

Modelarea analitică a procesului este, la ora actuală, insuficientă şi se bazează pe o descriere simplificată a mişcării particulelor în turn precum şi pe o descriere idealizată a comportării acestora în procesul de evaporare a apei la suprafaţa particulelor. Efectul varierii diverşilor parametri asupra greutăţii volumetrice nu este, încă, pe deplin elucidat. Prelucrarea datelor fizico-chimice ale materiilor prime necesare este laborioasă şi costisitoare.

Dezvoltarea unui SE este interesantă pentru conducerea automată a procesului. Pentru aceasta sunt necesare:

- o concepţie de automatizare clară;
- o exploatare uşoară şi practică;
- o întreţinere simplă;
- o posibilitate mărită de dezvoltare în continuare a sistemului.

Calculatorul SE se leagă la aparatura sistemului care conduce procesul printr-o interfaţă analogică. Experienţa personalului din instalaţie este stocată şi transmisă într-o formă accesibilă calculatorului după o schemă de inferenţă structurată ierarhic (fig. 7) având priorităţile modulate de la stânga la dreapta.

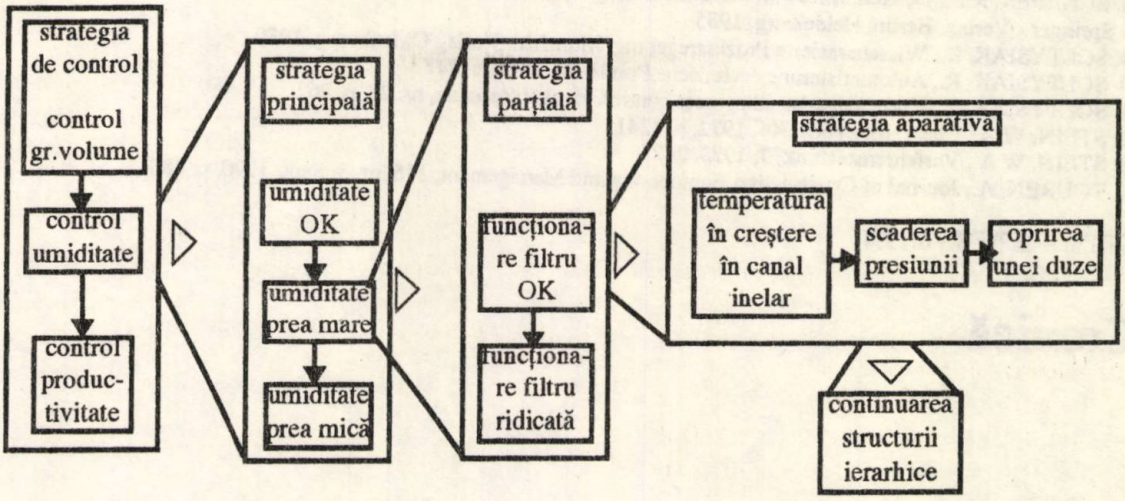



Fig. 7. Structurarea hierarhică a strategiei de reglare, în cazul unui turn de uscare

Strategia de conducere a procesului tehnologic conține inițial o descriere pur calitativă a procesului de uscare prin atomizare. Acest program-cadru pregătește apoi datele de proces necesare SE pentru reglarea în flux continuu. Se impun, astfel, valorile dorite și se reglează parametrii în jurul valorilor impuse (de exemplu, debit de aer secundar, umiditate și greutate volumetrică a granulelor). Pe această bază se întocmesc tabele, pentru cuantificarea valorilor impuse parametrilor. SE rezultat poate hotărî în privința valorilor impuse parametrilor procesului.

SE conduce instalația de aproximativ un an și jumătate. Pentru asistare însă sistemul se folosește de trei ani, cu scopul familiarizării personalului, precum și pentru testarea strategiei de reglare. Rezultatul conducerii cu calculatorul între anii 1985 și 1990 a fost faptul că SE a fost acceptat pentru conducerea procesului tehnologic în condiții de siguranță mărită.

## Concluzii

Controlul proceselor chimice în condiții puternic perturbate implică existența unor capacități de inteligență artificială.

Domeniul este bine adaptat particularităților pe care le prezintă mai degrabă sistemele expert, decât sistemele suport al deciziei. Dovadă stau sursele de literatură care atestă utilizarea cu bune rezultate a acestora în conducerea on-line a proceselor tehnologice.

## Bibliografie

1. BIRKY, G.J. și Mc AVOV, T.J., Computers Chem. Engng., **14**, nr. 7, 1990, p. 713
2. CHYLLA, R.W., Design and Control of Tubular Autothermal Reactors; Institute of Technology, Illinois, 1987
3. CHYLLA, R.W. și CINAR, A., Computers Chem. Engng., **14**, nr. 4, 1990, p. 551
4. DOBREV, B., Methodology & Software for Interactive Decision Support, Proceedings, Albena, Bulgaria, 1987, ed. Springer Verlag
5. FINLAY, P.N., Computers Opns. Res., Great Britain, **17**, nr. 6, 1990, p. 535
6. FINLAY, P.N., Long Range Plann, **15**, nr. 2, 1982, p. 93
7. GUPTA, T., Computers Ind. Engng., **18**, nr. 1, 1990, p. 69
8. HERROD, R.A. și TIETZ, L., ISA Transactions, **29**, nr. 1, 1990
9. HOHMANN, J., SIMMROCK, K.H. și SOLTYSIAK, R., Chemie Ingenieur Technik, **64**, 1992, p. 81
10. HOHMANN, J., SIMMROCK, K.H. și SOLTYSIAK, R., An Expert System for the Process Control of a Spray Drying Plant, Henkel Referate, **29**, p. 68
11. KOCH, J.H., JUNG, D. și KECKER, F., Fette, Seifen, Anstrichmittel, **87**, 1985, p. 417
12. MUHLE, J., Chem. Ing. Tech., **43**, 1971, p. 1158
13. NIWA, Y., SUMIGAMA, T., SAKURAI, M. și AOKI, T., ISIJ International, **30**, nr. 2, 1990, p. 111
14. O'KEEFE, R.M., J. Appl. Res. Soc., **36**, 1985, p. 125
15. O'KEEFE, R.M., BELTON, V. și BALL, T., J. Appl. Res. Soc., **37**, 1986, p. 657
16. PHELPS, R.J., J. Appl. Res. Soc., **37**, 1986, p. 13
17. POLKE, M., Automatisierungstechnische Praxis, **27**, 1985, p. 161

18. SCHAFER, R.E., Denken, Informationsverarbeittung, Mathematische Modelle und Computersimulation, ed. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985
19. SOLTYSIAK, R., Wissenssasierte Prozessregelung, Munchen, Verlag Oldenbourg, 1989
20. SOLTYSIAK, R., Automatisierungstechnische Praxis, **30**, 1988, p. 247
21. SOLTYSIAK, R., Knowledge-based process control, Henkel Referate, nr. 25, p. 26
22. STEIN, W.A., Chem. Ing. Tech., **44**, 1972, p. 1241
23. STEIN, W.A., Verfehrenstechnik, **7**, 1973, 262
24. TOUREN, A., Journal of Construction Engineering and Management, **116**, nr. 3, Sept. 1990, p. 480

Intrat în redacție: 8.VII.1994

# Cronică

## CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ DESPRE BATERII PLUMB - ACID SULFURIC LABAT '96 – VARNA, BULGARIA

După succesul remarcabil al ediţiilor din anii 1989 şi 1993, a III-a Conferinţă internaţională despre baterii plumb - acid sulfuric a avut loc în perioada 3-7 iunie 1996 în staţiunea Sf. Constantin şi Elena, lângă Varna, Bulgaria.

LABAT '96 a suscitat interesul întregii lumi ce desfăşoară activităţi de cercetare şi producţie în domeniul acumulatorilor plumb - acid sulfuric. Astfel, s-au prezentat la lucrările conferinţei peste 200 de specialişti în domeniul amintit din 35 de ţări din Europa (Occidentală şi de Est, cuprinzând şi republici ex-sovietice), Asia, America de Nord, America de Sud şi Australia.

Conferinţa a fost organizată de Laboratorul Central de Surse Electrochimice din cadrul Academiei Bulgare de Ştiinţe, având ca sponsor principal UNESCO şi s-a desfăşurat în condiţii foarte bune în complexul SUNNY DAY Co.

Au fost prezentate 62 de lucrări ştiinţifice, cuprinzând arii extinse din cadrul cercetării şi producţiei acumulatorilor plumb - acid sulfuric şi, de asemenea, au fost prezentate mari firme furnizoare de componente pentru industria acumulatorilor (containere din polipropilenă, separatori polietilenă, producători de utilaje, consulting).

România a fost prezentă prin delegaţi de la principalii producători: S.C. Acumulatorul S.A. Bucureşti, S.C. Rombat S.A. Bistriţa. Delegaţii S.C. Acumulatorul S.A., dr.ing. Alexandru Mateescu şi ing. Florentin Hojbotă, au susţinut lucrarea *Influenţa ionilor iodat ($IO_3^-$) asupra sistemului Pb/$PbO_2$/$H_2SO_4$*, care s-a bucurat de larg interes în rândul specialiştilor prezenţi.

Au fost prezentate lucrări având ca tematici principale noutăţi în domeniile: compoziţia plăcilor pozitive; compoziţia plăcilor negative, adaosuri; electrozi de plumb, coroziunea grătarelor; baterii cu valvă regulatoare (VRLA); tehnologia acumulatorilor, performanţe şi testare.

Din domeniul producătorilor de utilaje au participat cu stand în cadrul expoziţiei organizate:

- Mac Engineering Equipment Co., Inc. USA;
- Bytrode Ltd. UK;
- Singer Products Export Co. Inc. USA;
- Sovema Srl Italia;
- Sorfin International Oven Systems Inc. USA;
- Accurate Products Danemarca;
- Wirtz Manufacturing Co. Inc. USA.

Din domeniul producătorilor de subansamble pentru acumulatori au participat:

- Producători de separatori polietilenă:
  - Cookson Entek Ltd. UK;
  - Pil Daga Srl Italia;
  - Daramik, Germania;
  - Amer-Sil S.A. Luxemburg.
- Producători de containere din polipropilenă şi stirenacrilonitril (SAN):
  - Heralko, Danemarca.

La fiecare ediţie, LABAT organizează decernarea medaliei *Gaston Plante*, care încununează o activitate laborioasă în domeniul cercetării surselor electrochimice. La această ediţie, medalia *Gaston Plante* a fost decernată prof.dr. Katryn Bullock, Lucent Technologies, Bell Laboratories, USA şi prof.dr. David Rand, SCIRO, Australia.

F. Hojbotă

CONSTANTIN FĂLTICEANU

# Cercetări asupra eficacităţii şi tribologiei etanşărilor cu contact mobil cu garnituri moi

## Implicaţii ale comportamentului reologic al materialului garniturii asupra eficacităţii etanşării cu contact mobil

C.Z.: 66.026

*This paper reveals some important aspects with regard to the rheologic behaviour of the soft gaskets material which are component of many equipment in Chemical Industry.*

*The methodology of reserach is described as well as the installations and the apparatus used for the experiments.*

*Some experimental results concerning the rheologic behaviour of the gasket are presented, comparatively, interpreted, as well as its influence upon the seal efficiency. It is revealed the "initial pressing" treatment influence of the gasket upon the rheologic behaviour of the axial stresses transmission capacity along a transversal direction, as well as of the soft material gasket sealing capacity.*

Etanşările cu contact mobil, în general, urmăresc realizarea unui interstiţiu cât mai redus, între două piese între care există mişcare relativă, care să separe două spaţii în care se găsesc fluide de naturi, presiuni şi temperaturi diferite.

În etanşările cu garnituri moi din această categorie, una din cele două piese este de obicei un arbore în mişcare de rotaţie sau o tijă în mişcare de translaţie, iar cealaltă este garnitură din material moale. Pentru realizarea interstiţiului cât mai redus, între cele două elemente trebuie să existe o presiune, denumită presiune de etanşare, de valoare medie superioară diferenţei de presiune între cele două fluide separate de etanşare. Aceasta se obţine prin presarea garniturii faţă de arbore sau tijă.

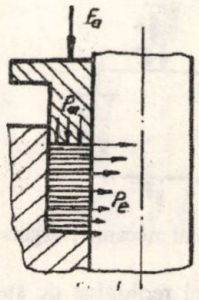


Fig.1. Repartiţia presiunii de etanşare radiale

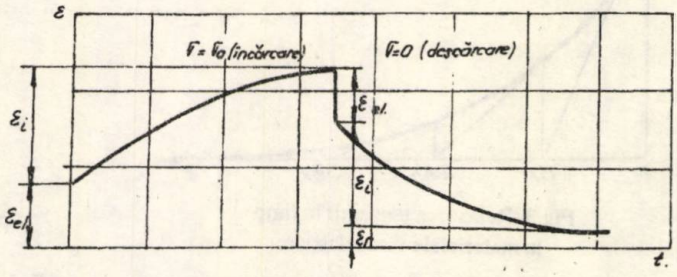



Fig.2. Evoluţia deformaţiei specifice în timp la materialele viscoelastice

Presiunea de etanşare radială, după cum rezultă din figura 1, se realizează prin presarea axială a lunetei sau presgarniturii, datorită caracteristicilor elastice ale materialului garniturii care îi conferă acestuia calitatea de a transforma presarea axială în presiune radială. Diagrama de repartiţie a presiunii radiale de etanşare pune în evidenţă faptul că aceasta scade exponenţial de la lunetă către capătul opus al garniturii, fapt care limitează lungimea utilă a etanşării [1, 2, 5].

Prof.dr.ing. CONSTANTIN FĂLTICEANU, Universitatea "Dunărea de Jos", Galaţi

Etanşarea perfectă are loc dacă presiunea minimă de etanşare este egală cu presiunea fluidului etanşat. De obicei, nu se realizează această egalitate, pentru a da posibilitatea pătrunderii fluidului în interstiţiu până spre lunetă, aceasta înlesnind ungerea contactului arbore-garnitură. Deci, practic, o astfel de etanşare va funcţiona normal având un grad de neetanşeitate voit în caz contrar durabilitatea etanşării va scade datorită frecărilor foarte mari.

Materialul garniturii de etanşare este un material moale, care trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să aibă rezistenţă mecanică ridicată;
- să prezinte elasticitate;
- să prezinte plasticitate;
- să prezinte rezistenţă la uzură;
- să aibă stabilitate termică;
- să aibă stabilitate chimică faţă de diverse medii active;
- să aibă coeficient de frecare mic.

Desigur că nu există un material care să îndeplinească toate aceste condiţii la maximum, dar s-au găsit soluţii privind anumite compoziţii care convin şi care se utilizează în prezent. Dintre acestea se pot enumera: şnur de asbest împletit impregnat cu emulsie de grafit; şnur de azbest împletit impregnat cu teflon, şnur din fibre de carbon, bandă de grafit cu suport de răşină şi altele.

Toate aceste materiale sub influenţa solicitărilor exterioare au un comportament reologic, adică prezintă cele trei tipuri de deformaţii: elastice, plastice şi elastico-plastice sau elastice întârziate. Acest comportament duce la apariţia unor fenomene ce nu apar la materialele metalice, fapt care influenţează funcţionarea sistemului de etanşare în timp.

Cunoaşterea proceselor reologice, ce au loc, dă posibilitatea preîntâmpinării unor fenomene negative.

Studiind variaţia în timp a deformaţiei unui astfel de material pentru o forţă constantă, se obţine diagrama din figura 2, care pune în evidenţă la încărcare o deformaţie elastică instantanee urmată de o deformaţie ce creşte exponentul în timp până la o valoare de stabilizare, care este deformaţia înalt elastică sau elastică întârziată. La descărcare apare deformaţia elastică instantanee, deformaţia înalt-elastică, rămând în final, şi o deformaţie plastică remanentă. Studiind variaţia tensiunii în timp se observă, din figura 3, scăderea exponenţială a acesteia la deformaţie constantă, acest proces fiind cunoscut sub numele de "procesul de relaxare". Timpul în care are loc procesul de relaxare se numeşte "timp de relaxare" care este acelaşi cu "timpul de întârziere" în care are loc deformaţia înalt elastică.

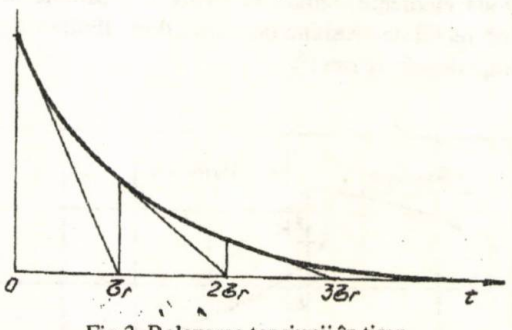



Fig.3. Relaxarea tensiunii în timp la materialele viscoelastice

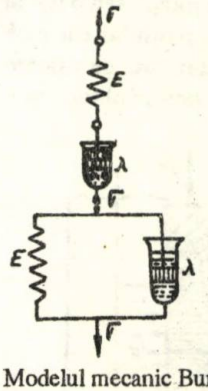



Fig.4. Modelul mecanic Burgers

Aceste diagrame teoretice rezultă prin reprezentarea grafică a "ecuaţiei reologice de stare" şi a "funcţiei de relaxare" pentru modelul mecanic Bürgers, prezentat în figura 4, format din modelul Maxwel (1) şi Kelvin (2) legate în serie, care modelează cele trei tipuri de deformaţii [2].

Lucrarea nu-şi propune explicarea fizico-chimică a proceselor studiate pe modelul mecanic, însă legarea acestor procese de mecanica etanşării prezintă un interes deosebit prin implicaţiile pe care le are asupra acesteia.

Pentru realizarea etanşării este necesară închiderea interstiţiilor prin care se poate scurge fluidul, prin realizarea unei presiuni reciproce între garnitura şi pereţii pieselor adiacente. În timpul funcţionării apar solicitări mecanice datorate presiunii fluidului etanşat, mişcării relative dintre garnitura şi piesele adiacente şi deformaţiilor termice ale acestora.

Garnitura fiind un material cu comportament reologic va căpăta instantaneu o deformaţie elastică la strângerea lunetei, urmată de deformaţia înalt-elastică ce are loc într-un anumit timp, însoţită fiind şi de

procesul de relaxare a tensiunilor şi respectiv de deformaţia plastică remanentă. Practic în "timpul de relaxare" tensiunile din material scad, scăzând astfel presiunea de etanşare şi lasând loc scăpărilor de fluid. Pentru preîntâmpinarea acestui fenomen este necesară suplimentarea forţei de strângere anterioare după consumarea "timpului de relaxare". Valoarea forţei de strângere optime este o problemă care se cere rezolvată în aceste cazuri, deoarece o forţă prea mare va duce la trecerea deformaţiilor în domeniul preponderent plastic, diminuând până la anulare proprietăţile elastice ale materialului sau chiar la atingerea limitei de strivire a materialului.

Lucrarea de faţă îşi propune să studieze fenomenele şi procesele care au loc ca urmare a comportamentului reologic al garniturii, legând aceasta de procesul de etanşare prin implicaţiile asupra acesteia.

**Metodologia de cercetare şi aparatura utilizată**

În principiu metodologia de cercetare se bazează pe cercetarea în laborator pe standuri simulatoare, a condiţiilor reale din exploatare, a diferitelor cupluri arbore-garnitură din materialele cele mai utilizate, atât de provenienţă indigenă cât şi din import. Cercetarea de laborator este dublată, acolo unde este posibil, de încercări similare pe instalaţii reale în condiţii de exploatare, pentru a mări gradul de acurateţe şi credibilitate a rezultatelor.

Cercetarea constă dintr-un număr suficient de mare de încercări similare, creând posibilitatea interpretării statistice a rezultatelor, în scopul obţinerii unor relaţii matematice cu suficient grad de încredere, care să fie folosite apoi în proiectare şi exploatare.

Pentru cercetare au fost utilizate două instalaţii în totalitate originale, concepute şi construite de autor şi existente în Laboratorul de cercetare a etanşărilor, al catedrei de Organe de Maşini din Universitatea "Dunărea de Jos" din Galaţi, care vor fi ilustrate şi descrise mai jos [2].

Prima instalaţie, denumită EGP-1, este un stand simulator al funcţionării unei etanşări cu garnituri presate din material moale cu posibilitate de variaţie a tuturor parametrilor de intrare şi de măsurare a tuturor parametrilor de ieşire atât în ceea ce priveşte eficacitatea cât şi tribologia etanşării.

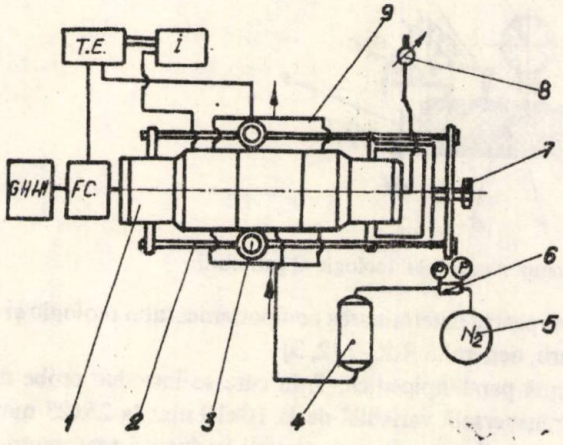



Fig.5. Schema bloc a instalaţiei simulatoare EGP-1

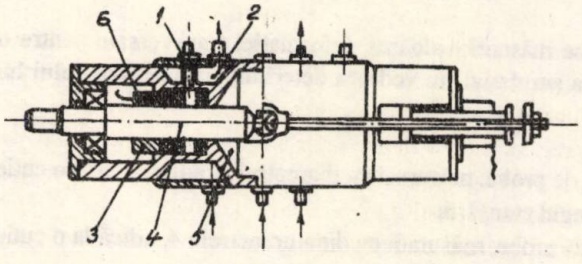



Fig.6. Cilindrul de lucru cu cutiile de etanşare pentru arbore

În figura 5 este prezentată schema de principiu a instalaţiei, iar în figura 6 o secţiune prin camera cilindrică *1*, care este modulul principal al instala-ţiei. Conform schemei din figura 5, instalaţia este formată din camera de lucru *1*, în care se roteşte un arbore, capetele acestuia ieşind prin cele două extremităţi ale camerei, ieşirile fiind etanşate cu două cutii de etanşate cu garnituri moi (fig. 1).

Existenţa a două etanşări identice prezintă avantajul echilibrării forţei de strângere a presgarniturilor, al unor posibilităţi mai largi de investigare şi al unei precizii mai mari a rezultatelor. Presgarniturile, sau lunetele, sunt strânse egal şi concomitent cu ajutorul jugului *2* prin şurubul *7*. Pe tijele jugului sunt montate dinamometrele tensometrice *3*, care măsoară forţa axială de strângere a garniturii. Arborele este acţionat în mişcarea de rotaţie de către un grup de acţionare hidraulic GFH-1 având puterea de 15 KW şi posibilitatea variaţei continue a turaţiei de la 0 la 300 rot/min. în ambele sensuri de rotaţie. Legătura dintre arborele de ieşire al grupului de acţionare şi arborele standului este realizată prin traductorul de cuplu TC, care, prin metode tensiometrice, măsoară momentul de frecare dintre arbore şi garnitură. Presiunea fluidului etanşat este asigurată printr-o instalaţie cu pernă de gaz inert (azot), formată din butelia *5*, regulatorul de presiune *6* şi vasul tampon *4* în care, la partea superioară, este gazul, iar la cea inferioară, fluidul de lucru. Instalaţia asigură o presiune reglabilă între 0 şi 5 MPa.

Temperatura fluidului etanşat poate varia între limitele 20°-100°C printr-o rezistenţă de încălzire montată în cameră, şi se măsoară cu termorezistenţa *10*.

Turaţia arborelului se măsoară cu tahometrul *9*.

Semnalele traductoarelor de forţă axială şi de moment de frecare sunt introduse în tensometrul electronic T.E. care le decodifică şi le transmite înregistratorului I. Tot în înregistrator este introdus şi semnalul generat de un termocuplu special implantat în garnitură, care măsoară temperatura în vecinătatea contactului acesteia cu arborele.

În secţiunea din figura 6 se observă construcţia cutiei de etanşare, instalaţia de ungere exterioară a garniturii, *1*, cămaşa de răcire a etanşării, *2*, termocuplul special, 6, implantat în garnitură printr-un orificiu din lunetă, *3*, precum şi construcţia camerei de lucru, *4*, şi a arborelui, *5*.

Parametrii de intrare, care pot fi modelaţi şi variaţi după necesităţile cercetării, sunt:

- natura, presiunea şi temperatura fluidului etanşat;
- materialul şi calitatea suprafeţei arborelui, prin posibilităţile constructive create pentru montarea unor bucşe în zona de contact cu garnitură;
- materialul garniturii de etanşare;
- condiţii de ungere exterioară a zonei de contact arbore-garnitură;
- condiţii de răcire a cutiei de etanşare.

Parametrii funcţionali, care pot fi măsuraţi şi înregistraţi în timp, sunt:

- forţa de strângere axială, din care se calculează presiunea axială pe suprafaţa lunetă-garnitură $p_a$, care se măsoară tensiometric;
- momentul forţelor de frecare pe suprafaţa de contact arbore-garnitură, din care se poate calcula forţa de frecare rezultantă (măsurarea se face cu traductorul tensiometric de moment T.C.);
- temperatura în zona învecinată contactului arbore-garnitură, din care se poate determina temperatura în zona de contact printr-o metodă pusă la punct de autor [2];
- turaţia arborelui, din care se poate determina viteza de alunecare în zona de contact.

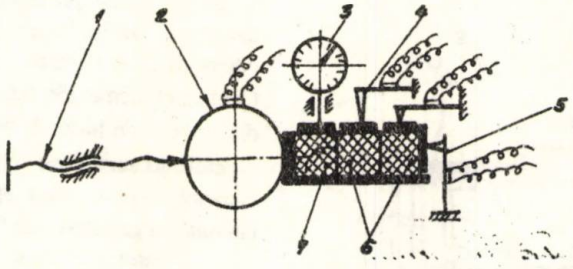


Fig.7. Standul de cercetare R.K.-2 a comportamentului reologic al garniturii

În figura 7 se prezintă schema instalaţiei statice pentru determinarea comportamentului reologic şi a caracteristicilor de transmitere a efortului ale garniturii, denumită R.K.-2 [2, 3].

Instalaţia este formată dintr-un suport de formă paralelipipedică, *7*, în care se introduc probe de şnur de garnitură de lungime 100 mm şi secţiune transversală variabilă de la 10x10 mm la 25x25 mm. Deasupra fiecărei probe este montat câte un arc lamelar, *4*, pe care sunt montaţi traductori tensometrici rezistivi.

Tot un astfel de traductor, *5*, este montat şi în spatele ultimei probe. Probele astfel aşezate sunt presate pe direcţie transversală cu şurubul *1* prin intermediul inelului dinamometric *2*, care măsoară forţa de presare prin metoda tensometrică.

Prin montarea comparatorului cu cadran *3* se măsoară valoarea deformaţiei transversale pentru o deformaţie longitudinală cunoscută, (din deplasarea şurubului) în vederea deteriminării coeficientului lui Poisson pentru probele respective.

Cu instalaţia R.K.-2 se pot determina:

- variaţia presiunii longitudinale cu numărul de probe, măsurată cu diametrul *5*, adică pentru o cutie de etanşare, variaţia presiunii axiale pe lunetă în lungul etanşării;
- variaţia presiunii transversale cu numărul de probe, măsurată cu dinamometrele *4*, adică la o cutie de etanşare, variaţia presiunii radiale de etanşare, în lungul etanşării;
- coeficientul deformaţiei transversale al lui Poisson, ca raport între mărimea deformaţiilor pe două direcţii perpendiculare;

- coeficientul *k* de transmitere laterală a presiunii în materialul garniturii de etanşare, definit ca raport între presiunea transversală şi cea longitudinală, măsurat cu dinamometrele *2* şi *4*;

- comportamentul reologic al materialului garniturii.

În figurile 8 şi 9 sunt prezentate fotografiile celor două instalaţii.

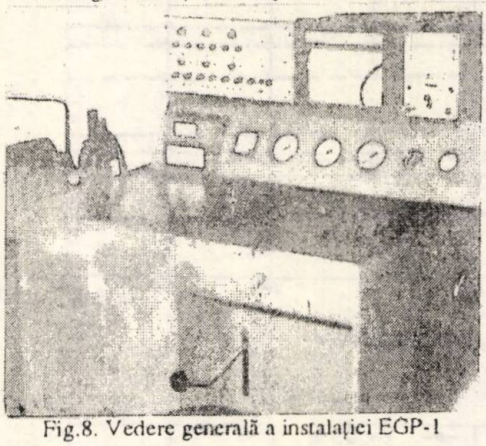


Fig.8. Vedere generală a instalaţiei EGP-1

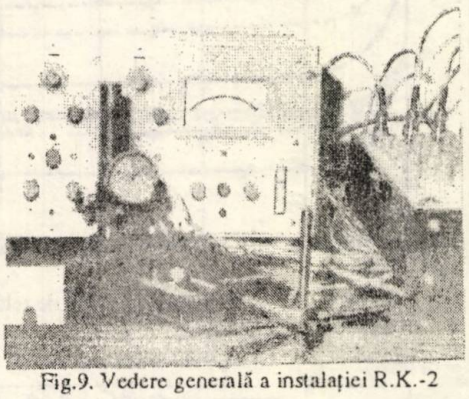


Fig.9. Vedere generală a instalaţiei R.K.-2

**Rezultate şi discuţii**

Întrucât cercetările experimentale ale implicaţiilor comportamentului reologic al materialului garniturii asupra eficacităţii etanşării s-au desfăşurat pe mai multe direcţii, rezultatele vor fi grupate în aceeaşi manieră.

*Legătura dintre proprietăţile şi tratamentul de presare iniţială a garniturii*

Literatura de specialitate [1,2,7,8] prezintă unele referiri la tratamentul de "formare" a garniturilor din materiale moi, în sensul că garniturile astfel tratate îşi îmbunătăţesc performanţele în funcţionare.

Se observă că după scugerea "timpului de relaxare" tensiunile din materialul garniturii scad şi acestea nu mai acţionează cu aceeaşi forţă asupra pereţilor cutiei de etanşare şi a arborelui pentru închiderea interstiţiilor de scăpare a fluidului. În acest scop este necesară o strângere a presgarniturii după scurgerea acestui timp.

S-a considerat interesant de studiat comportarea sub acţiunea sarcinilor a unor garnituri, care au fost presate cu o anumită forţă un anumit timp, în comparaţie cu unele fără acest tratament, pe care autorul îl numeşte presare iniţială [3, 5, 7].

S-a analizat comportamentul reologic al materialului pentru garniturile indigene, asbest grafitat (AG-1) şi asbest teflonat (AT-1) şi pentru garniturile similare din import de la firma Merkel notate în lucrare AG-2 şi AT-2, în stare brută, cât şi în urma tratamentului de presare iniţială.

Presarea iniţială se execută în forme paralelipipedice pentru probele cercetate pe instalaţia R.K.-2 şi inelare pentru cele cercetate pe instalaţia E.G.P.-1, utilizând presa cu şurub şi dinamometru pentru măsurarea valorii forţei şi aprecierea timpului de relaxare. Condiţiile de tratament sunt aceleaşi pentru ambele tipuri de probe, parametrii de lucru fiind stabiliţi prin încercări, aceştia rezultând din grafice.

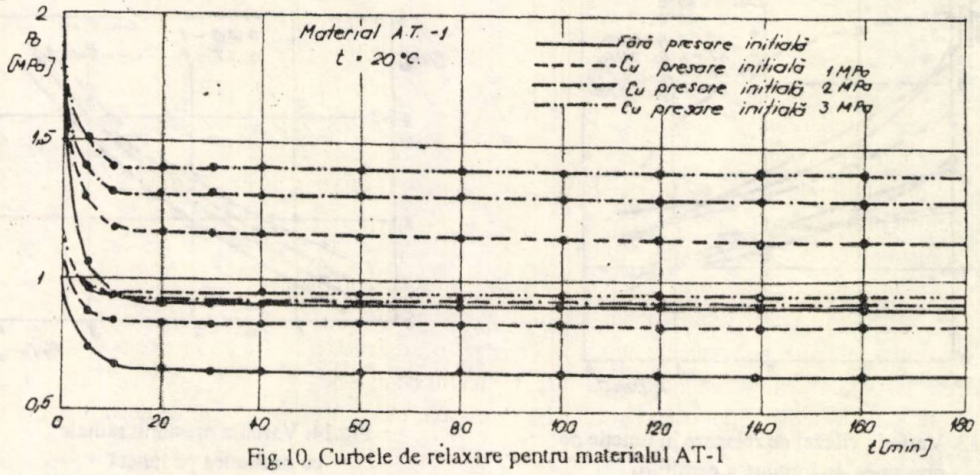



Fig.10. Curbele de relaxare pentru materialul AT-1

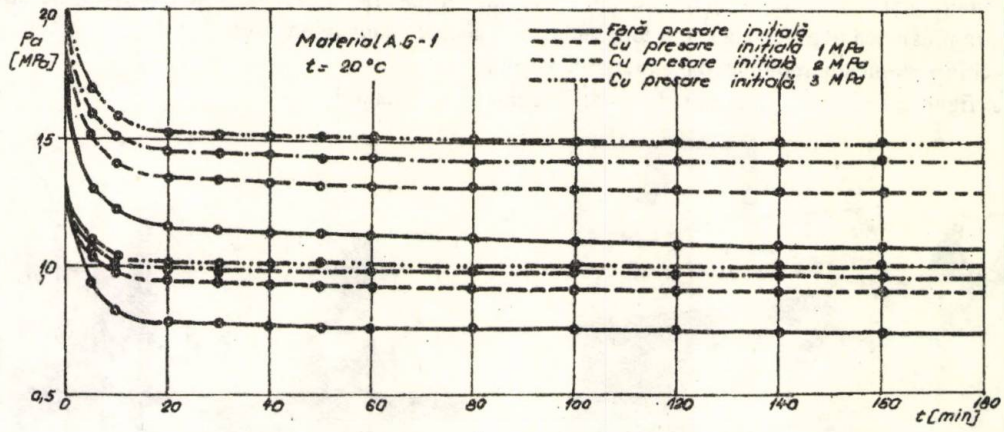



Fig.11. Curbele de relaxare pentru materialul AG-1

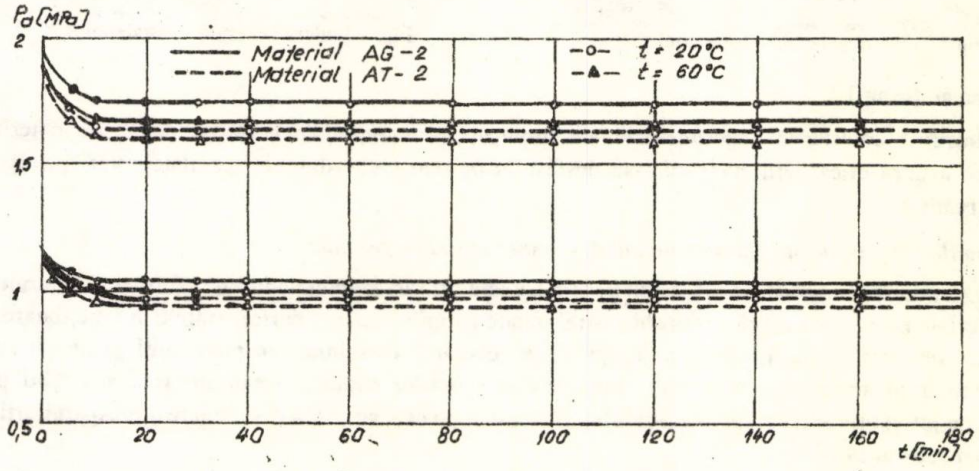



Fig.12. Curbele de relaxare pentru materialele AG-2 și AT-2

În figurile 10 și 11 sunt prezentate curbele de relaxare pentru materialele indigene cu și fără tratament, iar în figura 12 aceleași curbe pentru materialele din import.

În toate cazurile, aliura curbelor este aceeași însă valorile forței remanente și ale vitezei de relaxare diferă.

Prelucrând datele primare obținute, cu care s-au trasat diagramele precedente, s-au trasat curbele din figurile 13, 14, care redau variația vitezei de relaxare și a forței remanente după relaxare în funcție de parametrii presării inițiale.

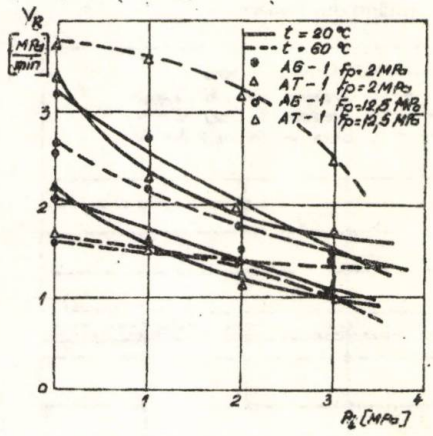



Fig.13. Variația vitezei de relaxare în funcție de presiunea de formare a garniturii

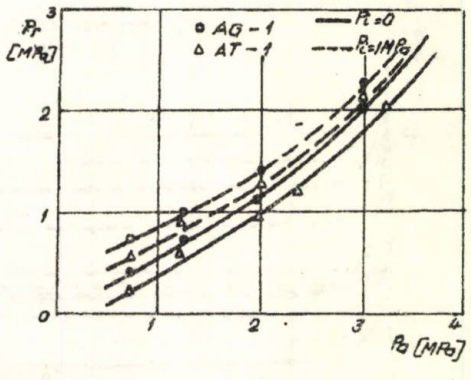



Fig.14. Variația presiunii radiale cu presiunea pe lunetă

Rezultă că viteza de relaxare scade cu creşterea valorii presiunii de tratament după o linie foarte apropiată de o dreaptă, această viteză crescând în aceleaşi condiţii cu temperatura de lucru şi cu forţa axială de presare a lunetei.

Valoarea forţei remanente creşte proporţional cu valoarea presării iniţiale, fiind şi aceasta proporţională cu presarea pe lunetă. Nu se observă diferenţe calitative şi cantitative nete în cadrul acestor variaţii între cele două tipuri de garnituri încercate.

Din interpretările statistice, utilizând metodele matematice adecvate s-a determinat ecuaţia porţiunii curbe a diagramelor.

$$pa_t = pa_0 \cdot e^{-Bt} \tag{1}$$

în care :

- $pa_t$ este presiunea remanentă după timpul, $t$;
- $pa_0$ creşte presiunea de încărcare în momentul iniţial;
- $B$ este exponent global ale cărui valori sunt date în tabelul 1

**Tabelul 1**

EXPONENTUL $B$

| Material | $t = 20°C$ | | | | $t = 60°C$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_i = 0$ MPa | $P_i = 1$ MPa | $P_i = 2$ MPa | $P_i = 3$ MPa | $P_i = 0$MPa | $P_i = 1$ MPa | $P_i = 2$ MPa | $P_i = 3$ MPa |
| AG-1 | 0,204 | 0,178 | 0,170 | 0,165 | 0,355 | 0,337 | 0,325 | 0,316 |
| AT-1 | 0,372 | 0,356 | 0,347 | 0,338 | 0,440 | 0,417 | 0,405 | 0,394 |
| AG-2 | 0,145 | - | - | - | 0,190 | - | - | - |
| AT-2 | 0,196 | - | - | - | 0,218 | - | - | - |

Ecuaţia este tocmai intergrala ecuaţiei reologice de stare a corpului cu relaxare, modelat prin modelul Maxwell.

$$\tau_{at} = \tau_o \cdot e^{-\frac{t}{\tau r}} = E \cdot \varepsilon_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau r}} \tag{2}$$

Această coincidenţă arată că se pot studia cu suficientă precizie fenomenele ce au loc în funcţionarea etanşării pe baza relaţiilor matematice furnizate de modelarea mecanică a procesului.

Astfel, se poate determina analitic "timpul de relaxare $\tau_r$" cu ajutorul exponentului $B$ în toate cazurile studiate.

Ceea ce este mai important este faptul că din curbele trasate şi din ecuaţii se poate determina analitic şi grafic forţa remanentă după relaxare, care este valoarea pe care se bazează procesul de etanşare. Această valoare este proporţională cu presiunea de tratament a presării iniţiale, fapt care dă posibilitatea de alegere a unor valori optime pentru parametrii de tratament.

*Influenţa tratamentului de presare iniţială asupra capacităţii de transmitere a forţei pe direcţie transversală*

Mecanismul realizării etanşării cu garnituri moi se bazează pe proprietatea acestora de a transforma forţa axială aplicată pe lunetă în presiune radială. În literatură [1, 2], se evidenţiază un coeficient de transmitere laterală a presiunii în materialul garniturii k = *pa/pr*, însă în funcţie de modul de abordare şi ipotezele iniţiale, rezultatele sunt diferite la diferiţi autori. Totodată, valori certe ale coeficientului nu există pentru materialele indigene.

Cu ajutorul instalaţiei R.K.-2 s-a determinat experimental coeficientul K pentru toate materialele studiate [4].

A rezultat că acest coeficient nu este constant faţă de diverşi parametri, variind cu forţa de presare pe lunetă, cu materialul garniturii, cu temperatura şi având valori diferite la garniturile tratate iniţial faţă de cele la care nu s-a aplicat tratamentul.

Din diagramele din figura 15 rezultă în primul rând o variaţie exponenţială crescătoare a coeficientului $K$ cu valoarea presării axiale pe lunetă.

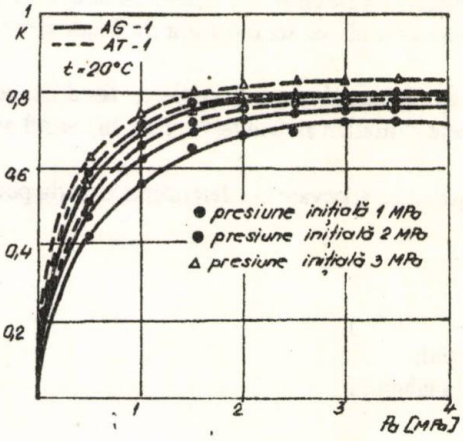



Fig. 15. Deopendența coeficientului de transmitere laterală a presiunii, de presiunea pe lunetă, la temperatura normală

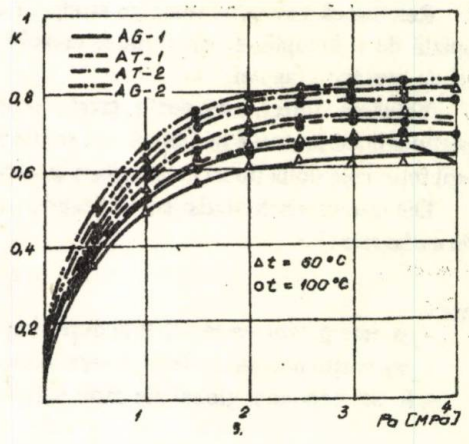



Fig. 16. Dependența coeficientului de transmitere laterală a presiunii, de presiunea pe lunetă, la temperaturi de lucru de 60° și 100°C

Totodată se constată o îmbunătățire a valorilor lui $K$ pe tot domeniul de variație la garniturile tratate inițial față de cele netratate și în cazul acestora coeficientul crește cu valoarea presării inițiale, pentru toate tipurile de garnituri studiate.

În figura 16 este ilustrată variația coeficientului $K$ cu presare axială pe lunetă în condițiile de variație a temperaturii de lucru, consatatându-se o scădere a valorii acestuia odată cu creșterea temperaturii.

**Tabelul 2**

EXPONENTUL $A$ ȘI FACTORUL $K$

| $t°$(°C) / $P_i$=MPa / Material | $t$=20°C | | | | $t$=40°C | $t$=60°C | $t$=80°C | $t$=100°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_i$=0 | $P_i$=1 | $P_i$=2 | $P_i$=3 | $P_i$=0 | | | | |
| AG-1 | 0,130 | 0,141 | 0,148 | 0,143 | 0,134 | 0,130 | 0,125 | 0,121 | $2,25.10^{-3}$ |
| AT-1 | 0,140 | 0,152 | 0,160 | 0,165 | 0,145 | 0,141 | 0,136 | 0,130 | $2,5.10^{-3}$ |
| AG-2 | 0,143 | | | | 0,146 | 0,143 | 0,139 | 0,1365 | $1,57.10^{-3}$ |
| AT-2 | 0,149 | | | | 0,152 | 0,149 | 0,145 | 0,141 | $1,49.10^{-3}$ |
| K | | | | | | | | | |
| AG-1 | 0,735 | 0,745 | 0,76 | 0,78 | 0,60 | 0,662 | 0,635 | 0,61 | $1,33.10^{-3}$ |
| AT-1 | 0,775 | 0,785 | 0,800 | 0,815 | 0,74 | 0,70 | 0,66 | 0,62 | $2.10^{-3}$ |
| AG-2 | 0,800 | | | | 0,79 | 0,78 | 0,77 | 0,76 | $5.10^{-4}$ |
| AT-2 | 0,825 | | | | 0,81 | 0,80 | 0,78 | 0,77 | $6.10^{-4}$ |

Din curbele trasate experimental s-a determinat prin metode matematice ecuația coeficientului $K$:

$$K = K_s(1 - e^{-Ap_a}) \tag{3}$$

în care:

$K_s$ este valoarea stabilizată a coeficientului;

$A$ - un exponent global determinat exponențial [2].

Valorile concrete pentru coeficientul $K$ și pentru exponentul $A$ s-au calculat pentru toate cazurile studiate și sunt prezentate în tabelul 2.

Odată cu determinarea coeficientului $K$, s-a determinat pe instalația R.K.-2 și gradul de deformație $\sigma$, care variază aproximativ la fel ca și $K$, însă acesta scade cu presarea inițială a garniturii.

Determinarea valorilor coeficientului $K$ și a gradului de deformație $\sigma$ în cazurile concrete pentru materialele indigene utilizate în practică, reprezintă un aport important în proiectarea etanșărilor. Faptul că tratamentul de presare inițială îmbunătățește valoarea lui $K$ arată că tratamentul contribuie la creșterea "capacității de etanșare" a sistemului de etanșare [3].

*Influența comportamentului reologic asupra "capacității de etanșare"*

"Capacitatea de etanșare" definită de autor în [2] reprezintă mărimea ce caracterizează o garnitură de etanșare de tip presetupă din punct de vedere al posibilităților sale de a asigura etanșarea perfectă. Ca valoare, este definită de raportul dintre presiunea fluidului etanșat și presiunea pe lunetă care asigură etanșarea.

În urma analizei rezultatelor experimentale s-a ajuns la concluzia că între presiunea pe lunetă și debitul de scurgeri de fluid prin etanșare există relația:

$$pa_x = pa_0 e^{-U(\ )p_f l)Q_s} \tag{4}$$

în care $U$ este un exponent ce depinde de presiunea fluidului etanșat și lungimea etanșării, iar $Q_s$ este debitul de scurgeri prin etanșare.

Pentru un debit de scurgere dat și o anumită lungime a etanșării s-a determinat o relație lineară între presiunea pe lunetă și presiunea fluidului. Panta dreptei este mai mică pentru debite de scurgeri admise mai mari.

Prin încercarea unor garnituri presate inițial comparativ cu garnituri nepresate, a rezultat că pentru aceeași presiune a fluidului etanșat, presiunea pe lunetă este mai mică în cazul garniturii tratate [4, 6].

În figurile 17 și 18 sunt prezentate variațiile respective pentru garnituri fără tratament, respectiv cu tratament de presare inițială

Aliura curbelor este aceeași, însă cantitativ există diferențe în sensul măririi capacității de etanșare.

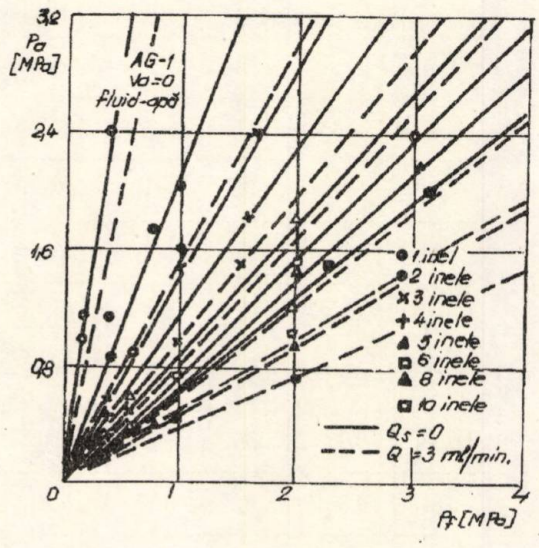



Fig.17. Dependența presiunii pe lunetă de presiunea fluidului, pentru diverse lungimi ale etanșării, la debit de scurgeri nul și 3 ml/min.

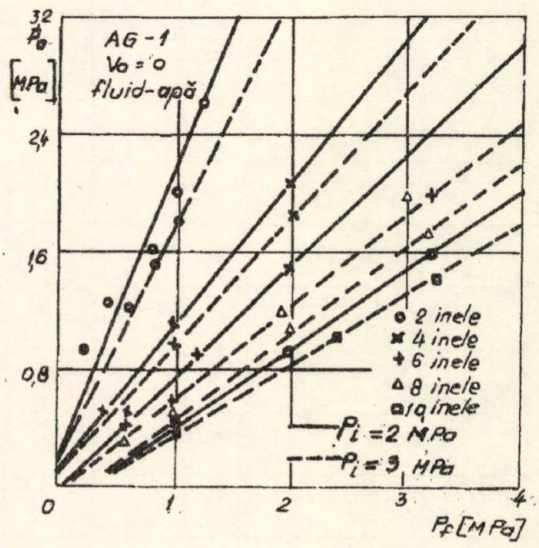



Fig.18. Dependența variației pe luneta-presiune fluid de tratamentul de presare inițială a garniturii

## Concluzii

În urma analizei globale a rezultatelor cercetării implicațiilor comportamentului reologic asupra eficacității etanșărilor cu garnituri moi au rezultat o serie de concluzii importante pentru proiectarea și exploatarea respectivelor etanșări, din care cele mai importante sunt:

- Garniturile din materiale moi utilizate în construcția presetupelor prezintă un comportament reologic în funcționarea etanșării.

- Tratamentul de presare inițială a garniturii, aplicat înaintea montării, influențează pozitiv comportarea reologică a acesteia, forța remanentă crescând odată cu mărimea forței de presare inițială, viteza de relaxare crescând în aceleași condiții.

- Valoarea coeficientului de transformare a presiunii axiale pe lunetă în presiune radială de etanșare crește exponențial cu presarea axială, fiind mai mare pentru garniturile tratate față de cele netratate, în aceleași condiții de încărcare.

- Capacitatea de etanșare a garniturilor moi este mai mare în cazul garniturilor la care s-a aplicat tratamentul de presare inițială față de celelalte, aceasta crescând proporțional cu valoarea presiunii inițiale aplicate.

- Tratamentul de presare inițială a garniturii influențează în sens pozitiv parametrii procesului de etanșare, calitatea garniturilor indigene astfel tratate fiind la nivelul celor din import.

## Bibliografie


1. CRISTEA,V., și C CRETA,G., Etanșări, Ed. Tehnică, București, 1973
2. FĂLTICEANU, C., Cercetări asupra eficacității etanșărilor dinamice de contact, Teza de doctorat, Iași, 1979
3. FĂLTICEANU, C., Buletinul Universității Baia Mare, **V**, 1992
4. FĂLTICEANU, C., Buletinul Universității Baia Mare, **V**, 1992
5. FĂLTICEANU, C., Buletinul Institutului Politehnic Iași, **II**, 1994
6. MORRISON, I.D., Packings for Statics and Statics and Dynamics Applications, Machine Designes, nr. 29, 1977
7. RUSU, O., Probleme moderne ale rezistenței materialelor, Ed. Tehnică, București, 1979
8. TOMPSON, J.L., A Theory of Sealing with Particular Reference to the Packed Stuffing-Box Bul. B.H.R.A., Londra, 1985


Intrat în redacție : 2 II 1995

ILEANA DONOIU
LUDMILA ŢURCANU

# Determinarea saponinelor triterpenice din Hedera helix şi produse bioactive

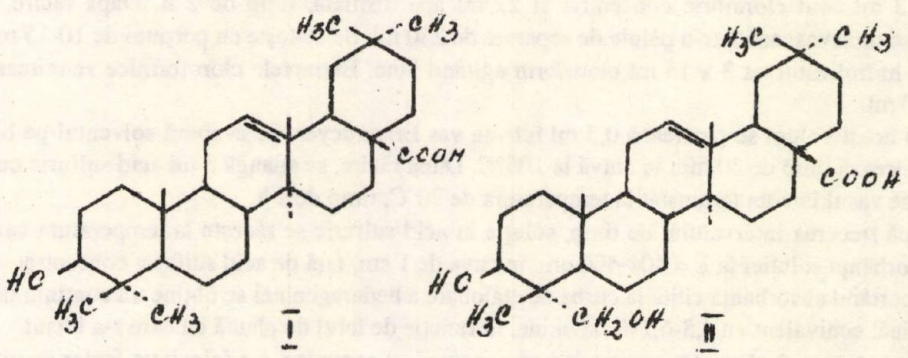
C.Z.: 545:547.597

*The paper presents the analytical studies in order to establish a quantitative method for the determination of triterpenoid saponins in Hedera Helix and bioactive products. The method is based on the acid hydrolisis on saponins when hederalgenine is obtained, which has been evaluated by a spectrometrical method in concentrated $H_2SO_4$ acid.*

Progresele deosebite realizate în ultimele decenii de cercetare fitochimică au determinat ca la majoritatea plantelor medicinale, din zona temperată sau chiar tropicală, să fie cunoscută componenţa şi structura chimică a principiilor bioactive. În acest fel, devin din ce în ce mai reduse şansele de a se descoperi noi substanţe naturale, de origine vegetală, cu structură chimică necunoscută. Comparativ cu cercetările fitochimice, studiile farmacologice recente, efectuate în scopul valorificării plantelor medicinale în terapeutică, au evoluat în mod semnificativ superior, în concordanţă cu progresul general al biochimiei.

De aceea, s-a constatat în ultimii ani o reevaluare a spectrului activităţii farmacologice specifice a unor substanţe vegetale cunoscute, cărora li se evidenţiază noi efecte farmacologice, ce constituie premisele unei noi orientări în terapeutică. În cadrul acestor cercetări se înscriu şi studiile referitoare la evaluarea fitochimică şi evidenţierea activităţii farmacologice a saponinelor triterpenice prezente în numeroase plante medicinale.

O deosebită importanţă pentru terapeutică o prezintă plantele conţinând saponine triterpenice care au aglicon acidul oleanolic (I) şi hederagenina (II), la care se evidenţiază o activitate imunostimulatoare şi de influenţare favorabilă a leucemiilor şi maladiilor tumorale [8,21].




Plantele, care conţin aceste principii bioactive şi care sunt deja utilizate în terapeutică, aparţin familiei Araliaceae: Panax ginseng (agliconi hederagenina şi acidul oleanoic), Aralia mandshurica (aglicon acidul oleanoic), Eleuterococus senticocus (aglicon hederagenina). Prin arealul lor geografic, aceste plante sunt inaccesibile ca materie primă vegetală pentru industria noastră de medicamente.

Chim. ILEANA DONOIU, farm. LUDMILA ŢURCANU, ICCF Bucureşti

De aceea, autorii s-au orientat spre cercetarea şi valorificarea în terapeutică a speciei indigene Hedera helix (familia Araliaceae), care conţine drept principii active complexul de saponine triterpenice având agliconul hederageninã. Planta este cunoscută şi utilizată în medicina tradiţională din ţara noastră dar, până în prezent, nu a fost utilizată ca materie primă vegetală în industria de medicamente, ci numai în industria cosmetică. Extractele obţinute din Hedera helix sunt întrebuinţate ca atare sau în asociere cu alte extracte de plante, în terapia anticelulitică [4,17].

Plecând de la aceste consideraţii, s-a impus stabilirea unei metode de determinare cantitativă a hederageninei din planta Hedera helix, precum şi din produsele bioactive obţinute din aceasta. În acest scop, s-a studiat posibilitatea determinării spectrometrice a hederageninei, obţinută prin hidroliza acidă a complexului de saponine triterpenice prezente în compoziţia plantei.

Metoda spectrometrică se bazează pe constatarea că, în mediu de acid sulfuric concentrat, saponinele triterpenice, care au ca aglicon hederagenina, prezintă un maxim de absorbţie în regiunea 400-410 nm [7].

**Partea experimentală**

*Reactivi, soluţii şi aparatură*

S-au utilizat: soluţie de hederageninã 0,02% în amestecul cloroform-metanol (1:1); acid sulfuric concentrat; acid clorhidric concentrat; cloroform; alcool etilic 50% (reactivii au fost de puritate analitică).

Determinările au fost efectuate cu un spectrometru UV-Vis, Carl Zeiss Jena.

*Modul de lucru*

1. Stabilirea curbei de etalonare

În 5 vase Erlenmeyer de 25 ml se pipetează pe rând 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; respectiv 0,5 ml soluţie de hederageninã 0,02% (g/v). Se evaporă solventul din fiecare vas pe baie de apă, apoi se ţin timp de 30 min în etuvă la 105°C. După răcire, în fiecare vas se adaugă 5 ml $H_2SO_4$ concentrat, încercând să se acopere, prin agitare, o suprafaţă cât mai mare a vasului.

În acest fel, concentraţia hederageninei din cele 5 vase corespunde la 4, 8, 12, 16, respectiv 20 μg/ml. Probele se introduc într-un termostat la temperatura de 70°C, timp de 2 h. După trecerea acestui interval de timp, soluţiile în acid sulfuric concentrat se răcesc la temperatura camerei şi se citesc absorbantele acestora la $\lambda$ = 404-406 nm, în cuva de 1 cm, faţă de acid sulfuric concentrat, trasând apoi graficul A-f(c).

2. Determinarea hederageninei din Hedera helix (extracţia saponinelor triterpenice; hidroliza)

Pentru extracţia saponinelor triterpenice din Hedera helix se foloseşte pulbere de plantă debalastată în prealabil prin extracţia în eter de petrol timp de 14 h, la aparat Soxhlet.

Se iau în lucru 5,00 g pulbere de plantă, care se extrag de trei ori cu câte 30 ml alcool etilic 50%. Extractele hidroalcoolice se reunesc în balon cotat de 100 ml, aducând la semn cu alcool etilic 50%.

Într-un balon cu fund rotund de 50 ml, se iau 5 ml extract hidroalcoolic, care se supun hidrolizei la reflux cu 3 ml acid clorhidric concentrat şi 22 ml apă distilată, timp de 2 h. După răcire, conţinutul balonului se transvazează într-o pâlnie de separare de 250 ml. Se clăteşte cu porţiuni de 10-15 ml apă, apoi se extrage hidrolizatul cu 3 x 15 ml cloroform agitând bine. Extractele cloroformice se reunesc în balon cotat de 50 ml.

Din acest volum se pipetează 0,5 ml într-un vas Erlenmeyer. Se evaporă solventul pe baie de apă, apoi se păstrează timp de 30 min în etuvă la 105°C. După răcire, se adaugă 5 ml acid sulfuric concentrat şi se introduce vasul într-un termostat la temperatura de 70°C, timp de 2 h.

După trecerea intervalului de timp, soluţia în acid sulfuric se răceşte la temperatura camerei şi se citeşte absorbanţa soluţiei la $\lambda$ = 404-406 nm, în cuva de 1 cm, faţă de acid sulfuric concentrat.

Raportând absorbanţa citită la curba de etalonare a hederageninei se obţine un conţinut de 1,6-2,2% hederageninã, echivalent cu 4,5-6,1% saponine, în funcţie de lotul de plantă cu care s-a lucrat.

Se menţionează că pentru conversia hederageninã → saponine, s-a folosit un factor de transformare de 2,7, menţionat şi de literatura de specialitate [23].

3. Determinarea hederageninei din produse bioactive: extract fluid stabilizat, complex de saponine triterpenice izolat

a) Extractul fluid obţinut din Hedera helix, concentrat şi stabilizat cu propilenglicol, se prezintă ca o soluţie cu densitatea cuprinsă între 1,040-1,080.

Se iau în lucru 1,0000 g extract care se aduce într-un balon cu fund rotund de 50 ml, adăugând 3 ml HCl concentrat şi 22 ml apă distilată.

Amestecul se fierbe pe sită timp de 2 h la reflux (hidroliză). După răcire, hidrolizatul se extrage cu cloroform prin agitare cu 3 x 15 ml solvent. Extractele cloroformice se reunesc în balon cotat de 50 ml. Din acest volum se pipetează 0,2 ml într-un Erlenmeyer, se evaporă solventul pe baie de apă apoi se ţine 30 min în etuvă la 105°C. Peste reziduul rămas se adaugă 5 ml $H_2SO_4$ concentrat agitând uşor şi se introduce vasul în termostat la 70°C timp de 2 h. După acest timp se citeşte absorbanţa soluţiei la $\lambda$ = 404-406 nm, raportând la curba de etalonare a hederageninei.

Pentru extractele de acest tip, conţinutul de saponine triterpenice variază între 4,1-5,5%, folosind acelaşi factor de transformare de 2,7.

b) Complexul de saponine triterpenice izolat din Hedera helix se prezintă ca o pulbere albă, higroscopică. Analiza acestuia necesită multă grijă şi îndemânare în manipularea pulberii.

0,1000 g pulbere se aduc într-un balon cu fund rotund, se adaugă 22 ml apă şi 3 ml HCl concentrat. Se fierbe amestecul timp de 2 h la reflux apoi se extrage cu 3 x 15 ml cloroform. Extractele cloroformice se reunesc într-un balon cotat de 50 ml. Din acest volum se iau în lucru 0,1 ml; în continuare, mersul analizei este acelaşi ca la extractul fluid.

Complexul de saponine izolat din Hedera helix prezintă un conţinut de 25% saponine triterpenice.

**Rezultate şi discuţii**

Pentru determinarea saponinelor triterpenice, literatura de specialitate prezintă metode gravimetrice [5] alături de metode colorimetrice [9-12,18,19], densitometrice [22], gaz-cromatografice [6], potenţiometrice [2], spectrometrice [7,14-16] şi de cromatografie de lichide de înaltă performanţă [23]. Concomitent s-a încercat estimarea saponinelor prin dozarea glicozidelor apărute în urma hidrolizei, folosindu-se metode colorimetrice [1,3] sau spectrale [13].

Complexul de saponine triterpenice existent în Hedera helix are drept aglicon preponderent hederagenina, alături de acidul oleanolic, prezent în cantitate redusă. Literatura de specialitate indică prezenţa a trei tipuri de saponine [20]; α-hederină (aglicon hederagenină), hederasaponină B (aglicon acidul oleanolic), hederasaponină C (aglicon hederagenina). În figura 1 este prezentat tabloul cromatografic (CSS) al saponinelor din Hedera helix şi complexul de saponine triterpenice.

Metodele de determinare amintite se folosesc fie pentru saponinele ca atare, fie pentru agliconii acestora, aplicând apoi un factor de corecţie. Modul de lucru este condiţionat de prezenţa substanţei de referinţă. În primul caz, este necesară o saponină pură, lucru greu de realizat în condiţiile în care în majoritatea plantelor se întâlneşte un complex de saponine, format din 2, 3 sau mai multe saponine având acelaşi aglicon sau agliconi diferiţi, iar moleculele de zahăr prezente în compoziţia saponinei sunt diferite calitativ şi numeric, de la o saponină la alta.

Obţinerea agliconilor sub formă de substanţe pure este mult mai simplă din punct de vedere tehnologic şi caracterizarea chimică a acestora, considerabil uşurată.

Metoda spectrometrică prezentată în lucrare se bazează pe faptul că hederagenina obţinută în urma hidrolizei acide, prelucrată în condiţii standardizate, prezintă în soluţie de acid sulfuric concentrat, un maxim de absorbţie la $\lambda$ = 404-406 nm, ce poate fi folosit în scopuri analitice.

În cercetările efectuate au fost luate în studiu următoarele aspecte:

a) conversia hederasaponină-hederagenină;

b) influenţa diferiţilor solvenţi organici asupra extracţiei;

c) spectrul de absorbţie al compusului format;

d) dependenţa A-f(c).

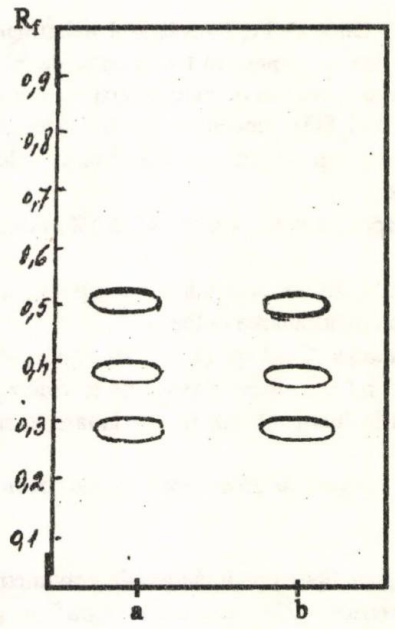
Studiile au arătat că hidroliza saponinelor din Hedera helix la hederagenină se realizează în mediu de HCl 5%, lucrând pe flacără mică la reflux, timp de o oră.

În toate studiile ulterioare s-a mărit timpul de hidroliză la 2 h (fig. 2).

Pentru extracţia hederageninei din mediul de reacţie se folosesc benzenul, toluenul şi xilenul, adăugaţi încă de la început în mediul de hidroliză sau cloroformul, respectiv clorura de metilen, folosiţi pentru extracţia hederageninei după epuizarea timpului de hidroliză.

Experimental s-a folosit cloroformul şi clorura de metilen cu acelaşi rezultat.

În cazul utilizării solventului în mediu de hidroliză, rezultatele determinărilor se diminuează cu aproximativ 1%. Aceste observaţii ne-au făcut să renunţăm la folosirea solventului în mediul de hidroliză şi să lucrăm pe tot parcursul experimentărilor, pentru extracţia hederageninei după hidroliză, numai cu cloroform.




| | | |
|---|---|---|
| Faza staţionară: | Silicagel G | |
| Faza mobilă: | *n*-butanol: | 6 |
| | $CH_3COOH$ gl: | 1 |
| | apă: | 3 |
| Reactiv identificare: | (R.Liebermann-Burchard modificat) | |
| Cloroform: | | 50 |
| Anhidridă acetică: | | 20 |
| Acid sulfuric concentrat: | | 1 |

*a*) saponine prezente în Hedera helix
*b*) saponine izolate în complexul de saponine triterpenice

Fig. 1. Cromatograma pe strat subţire a saponinelor prezente în Hedera helix (*a*) şi complexul de saponine izolat (*b*)

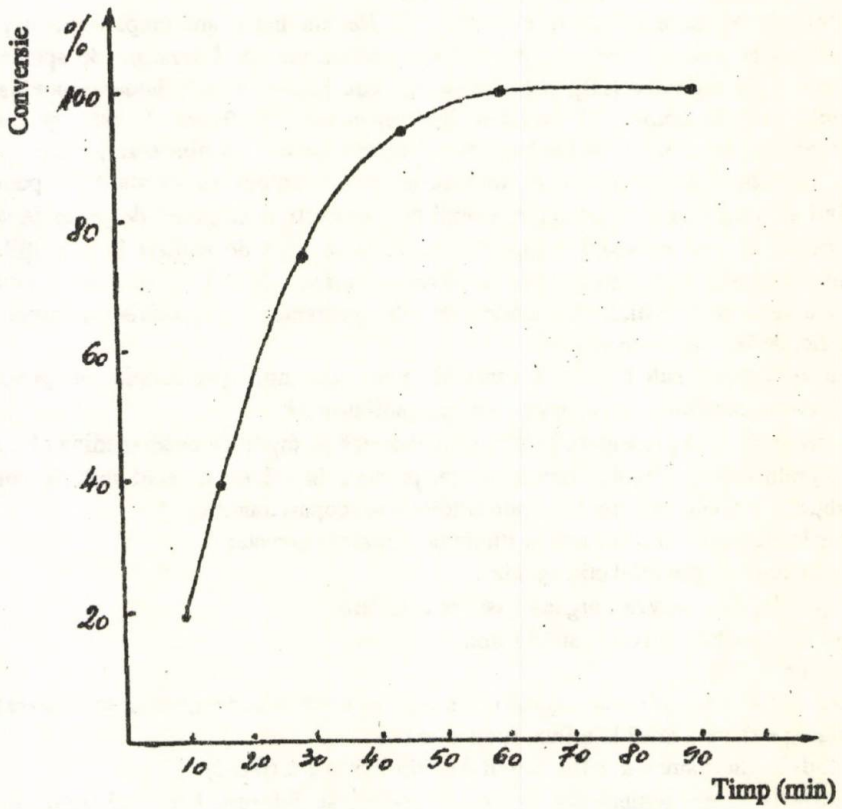



Fig. 2. Gradul de conversie a hederasaponinelor în hederagenină în mediu acid (5% HCl, soluţie apoasă, reflux)

Compusul format în mediu de acid sulfuric concentrat este stabil cel puţin 24 h. Spectrul de absorbţie al acestuia prezintă un maxim la $\lambda$ = 404-406 nm (fig. 3).

Legea Lambert-Beer a fost verificată în domeniul 4-24 μg/ml. Determinările spectrometrice s-au efectuat faţă de cloroform la $\lambda$ = 404-406 nm. Curba din figura 4 arată o dependenţă lineară A-f(c) în domeniul de concentraţie menţionat, pentru hederagenina substanţă.

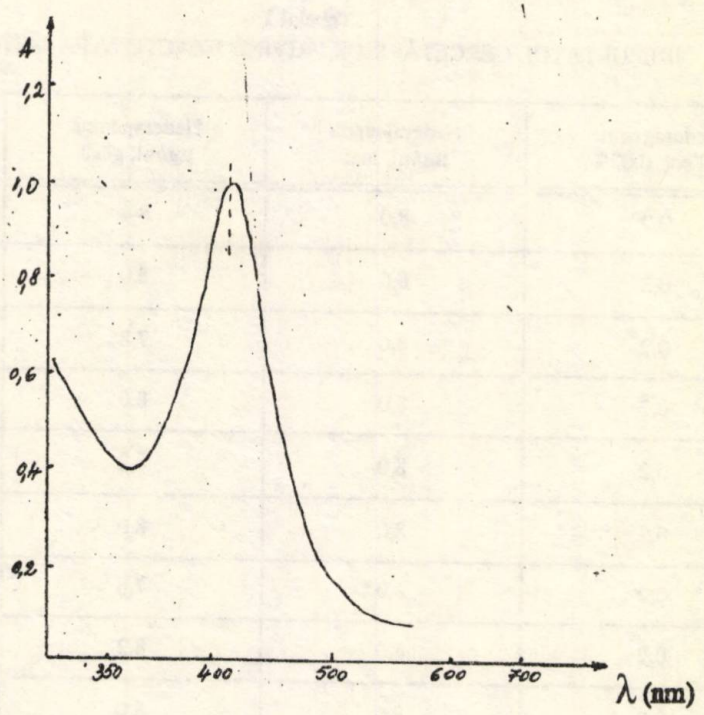



Fig. 3. Spectrul de absorbţie al compusului format în mediu de $H_2SO_4$ concentrat

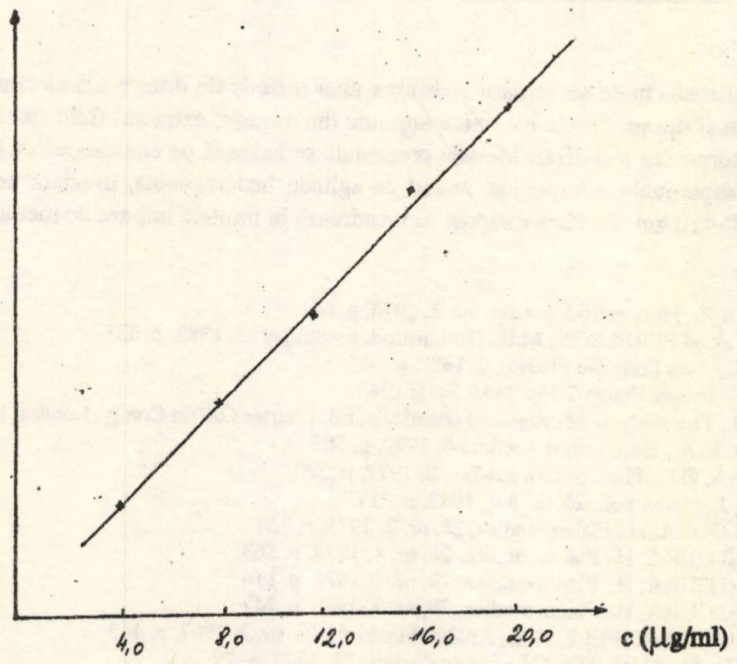



Fig. 4. Variaţia absorbanţei în funcţie de concentraţia hederageninei

Metoda propusă a fost aplicată cu bune rezultate la determinarea hederageninei din Hedera helix, precum şi din extractul fluid stabilizat, respectiv totalul de saponine triterpenice izolat din Hedera helix.

*Stabilirea erorii statistice*

S-au efectuat 10 determinări folosind aceleaşi cantităţi de hederagenină şi acelaşi volum de cloroform, respectiv aceeaşi cantitate de acid sulfuric concentrat.

În tabelul 1 sunt redate rezultatele obţinute.

Pe baza rezultatelor prezentate s-a calculat SD = 0,19 şi RSD = 2,35%.

**Tabelul 1**

REZULTATUL CERCETĂRILOR PRIVIND EXACTITATEA METODEI

| Nr. crt. | Hederagenina ml sol. 0,02% | Hederagenina µg/ml, luat | Hederagenina µg/ml, găsit | % Hederagenina, găsit |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,2 | 8,0 | 8,4 | 105,0 |
| 2 | 0,2 | 8,0 | 8,0 | 100,0 |
| 3 | 0,2 | 8,0 | 7,8 | 97,5 |
| 4 | 0,2 | 8,0 | 8,0 | 100,0 |
| 5 | 0,2 | 8,0 | 8,2 | 102,5 |
| 6 | 0,2 | 8,0 | 8,0 | 100,0 |
| 7 | 0,2 | 8,0 | 7,8 | 97,5 |
| 8 | 0,2 | 8,0 | 8,2 | 102,5 |
| 9 | 0,2 | 8,0 | 8,0 | 100,0 |
| 10 | 0,2 | 8,0 | 8,2 | 102,5 |

## Concluzii

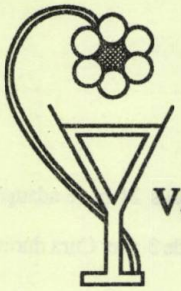
Studiile efectuate au urmărit stabilirea unei metode de dozare a hederageninei din planta Hedera helix precum şi din produsele bioactive obţinute din aceasta, extractul fluid stabilizat, respectiv totalul de saponine triterpenice stabilizat. Metoda prezentată se bazează pe constatarea că în mediu de acid sulfuric concentrat, saponinele triterpenice, având ca aglicon hederagenina, prezintă un maxim de absorbţie în regiunea 400-410 nm. Precizia metodei se încadrează în limitele impuse de metodele spectrometrice.

## Bibliografie


1. AITOVA, R.Z., Him. prirod. soedin., nr. 2, 1973, p. 641
2. BABEŞ, T.A. şi PERELSON, M.E., Him. prirod. soedin., nr. 5, 1982, p. 621
3. DROST, K., Acta Poloniae Pharm., **6**, 1980, p. 663
4. DUBOIS, J.,Brevet Franţa 2 554 344/10 mai 1985
5. EVERS, N., The analysis of drugs and chemicals, Ed. Charles Griffin Comp., Londra, 1955, p. 300
6. FOCHINA, G.A., Him. prirod. soedin., **4**, 1979, p. 583
7. GHENKINA, G.L., Him. prirod. soedin., **2**, 1977, p. 220
8. HALASA, J., Herba pol., **28**, nr. 3-4, 1982, p. 217
9. HIAI, S. şi OURA, H., Planta medica, **28**, nr. 2, 1975, p. 131
10. HIAI, S. şi OURA, H., Planta medica, **28**, nr. 4, 1975, p. 363
11. HIAI, S. şi OURA, H., Planta medica, **29**, nr. 2, 1976, p. 116
12. HIAI, S. şi OURA, H., Planta medica, **29**, nr. 3, 1976, p. 247
13. HOULE, M.J. şi POWELL, A.Z., Analyt. biochem., **21**, nr. 3, 1967, p. 462
14. KARTNIG, TH. şi RIUND, C.I., Planta medica, **21**, 1972, p. 29
15. KARTNIG, TH. şi WEGSCHAIDER, O., Planta medica, **22**, 1972, p. 127
16. KARTNIG, TH. şi MIKULA, G., Arch. Pharm. Berlin, **303**, nr. 9, 1970, p. 767
17. LAFIMET, E.G., Eur. Pat. Appl. EP 147, 282/03 iul. 1985
18. MRUGASIEWICZ, R. şi LUTAMSKI, J., Herba Polonica, **25**, nr. 2, 1972, p. 107
19. PONOMAREV, V.D., Him. prirod. soedin., **7**, nr. 2, 1971, p. 147
20. SCHEIDEGGER, J.J., Helv. Chim. Acta, **38**, 1955, p. 547
21. SEGIET - KUJAWA, E., Internationale vortrogstagung 1984, VEB Werk Halle, 2, p. 277
22. SEGIET - KUJAWA, E., Herba Polonica, **28**, nr. 3-4, 1982, p. 133
23. WAGNER, A., Dtsch. Apoth. Ztg., **126**, nr. 48, 1986, p. 2613


Intrat în redacţie: 27.I.1993

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

**Vă recomandă noul său produs:**

**❖ *REDIGEST* ❖**

**exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:**

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**


# Plante, principii active și medicamente naturale noi

## Sunătoare (Hypericum perforatum)

În afara formulelor simple prin care sunătoarea intervine în tratarea bolilor arătate în articolul anterior, ea participă și într-o serie de formule complexe în amestec cu alte plante utilizate de fitoterapie în diverse maladii, după cum urmează:

1. - *Traheo-bronșita*
R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 5 g
- Cimbru (Herba Thymi) ..... 5 g
- Flori de ciubotica cucului (Flores Primulae) ..... 5 g
- Foi de pătlagină (Folium Plantagines) ..... 5 g
• infuzie obținută din o linguriță amestec de plante la o cană de apă;
• se beau câteva căni pe zi, calde.

2. - *Gastrite hiperacide și ulcer gastroduodenal*
R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 35 g
- Flori de gălbenele(Flores Calendulae) ..... 30 g
- Frunze de mentă(Folium Menthae) ..... 20 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomilae) ..... 10 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix Symphyti) ..... 5 g
• infuzie obținută din 1 lingură amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 2-3 căni pe zi, între mese.

3.- *Diaree incipientă (urmare a meteorismului abdominal)*
R.p. - Sunătoare(Herba Hyperici) ..... 10 g
- Coada racului (Herba Anserinae) ..... 10 g
- Turiță mare (Herba Agrimoniae) ..... 10 g
- Frunze de mentă(Florium Menthae) ..... 20 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) ..... 20 g
- Fructe de coriandru (Fructus Coriandri) ... 30 g
• infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 2-3 căni pe zi.

4. - *Colici abdominali (adulți), pe fond nervos*
R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 10 g
- Flori de lavandă (Flores Lavandulae) ..... 10g
- Frunze de mentă (Folium Menthae) ..... 15 g
- Rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) ..... 20 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) ..... 30 g
• infuzie obținută din o lingură de amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 1-2 căni pe zi, în funcție de ameliorarea durerilor abdominale.

5. - *Hepatită*
R.p.- Sunătoare (Herba Hyperici)..... 25 g
- Sulfină (Herba Meliloti) ..... 25 g
- Cimbrișor (Herba Serpylli) ..... 25 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) ..... 15 g

- Rostopască (Herba Chelindonii) ..... 10 g
• infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 1-2 căni pe zi, călduțe.

6. - *Dischinezie biliară*

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 30 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) ..... 30 g
- Rostopască (Herba Chelindonii) ..... 20 g
- Rădăcină de ghințură (Radix Gențianae) ..... 15 g
- Fructe de fenicul (Fructus Feniculi) ..... 5 g
• infuzie obținută din 2 linguri amestec de plante la 1 l de apă clocotită care se lasă în repaus 24 h, se adaugă 2 aspirine și se agită. Se filtrează și se păstrează la rece;
• Se bea câte o lingură la oră, în total 12 linguri pe zi. După fiecare săptămână se face pauză de 3 zile. Cura durează 2 luni în funcție de persistența durerilor.

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 30 g
- Frunze de mentă (Folium Menthae) ..... 40 g
- Coajă de crușin (Cartex Frangulae) ..... 20 g
- Flori de albăstrele (Flores Cyani) ..... 10 g
• infuzie obținută din 2 linguriție amestec de plante, la o cană de apă;
• se bea în cursul unei zile, jumătate înainte de masa de prânz, cealaltă jumătate înainte de masa de seară.

R.p. Sunătoare(Herba Hyperici)
- Coada calului (Herba Equiseti)
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii)
- Cicoare (Herba Cichorii)

} în părți egale

• infuzie preparată din o lingură amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 2-3 căni pe zi.

7. - *Dismenoree, metroragii, tulburări ovariene*

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 25 g
- Flori de arnică (Flores Arnicae) ..... 20 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomillae) ..... 20 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) ..... 20 g
- Flori de salcâm(Flores Acaciae) ..... 15 g
• infuzie obținută din o lingură de amestec de plante la o cană de apă;
• se beau 3 căni pe zi.

8. - *Tulburări de menopauză*

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 20 g
- Flori de coada șoricelului (Herba Millefolii) ..... 20 g
- Traista ciobanului (Herba Bursae-pastoris) ..... 25 g
- Frunza de vâsc (Folium Visci) ..... 15 g
- Coada racului (Hrerba Anserinae) ..... 15 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) ..... 5 g
• infuzie obținută din 2 linguri amestec de plante la o jumătate de litru de apă;
• se bea în cursul unei zile întreaga cantitate.

9. - *Nevroză (de natură neurovegetativă)*

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 20 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) ..... 20 g
- Rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) ..... 30 g
- Conuri de hamei (Strobuli Lupuli) ..... 30 g
• infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă;
• se bea proporționat, seara înainte de culcare.

10. - *Hemoroizi*

R.p. - Sunătoare (Herba Hyperici) ..... 10 g
- Coajă de crușin (Contex Frangulae) ..... 20 g
- Frunze de nuc (Folium Juglandis) ..... 20g
- Păpădie (Herba Taraxaci) ..... 20 g
- Coada șoricelului (Flores Millefolii) ..... 30 g
• decoct obținut din o lingură de amestec plante la o cană de apă;
• se beau 2-3 căni pe zi.

**Bibliografie**


1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară, Ed. F&Stil Commerce, București, 1995
2. CRISTIAN, N. și OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul S.R.L. - București, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iași, 1994
4. VALENT, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale, Ed. Gramond Junior, București (ediția a 8-a), 1994
5. MOCANU, Ș., Farmacia naturii, Ed. Militară, București, 1993
6. BOJOR,O. și POPESCU,O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed.Edimpex-Speranța - București, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hunga-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. și RĂDUCANU, D., Terapia naturistă, Ed. Științifică, București, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, București, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Medicală, București, 1987
11. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
12. RADU, A. și ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, București, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. și HAȚIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, București, 1979
14. ALEXANDRIU-PEIULESCU, M. și POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, București, 1978
15. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătății, Ed. Recoop, București, 1971
16. BENIGNI, R., Pianti medicinale farmacologia e terapia, Invento de la Befa, Milano, 1964


Liliana Manea

SULTANA CIOLAC
MIHAI V. POPA
LIANA KANER

# Rezistența la coroziune a unor oțeluri inoxidabile în tetraclorura de titan

C.Z.: 620.19

*The paper is studying the corrosion behaviour of the W 4306, W 4541 and W 4571 stainless steels in anhydrous $TiCl_4$, with a 1 ‰ 1% vol. $H_2O$ addition, at the ambient temperature, in the liquid-vapour phases and the phases separation limit. The corrosion rate (mm/y) pitting and stress corrosion cracking (45 kgf/mm$^2$ applied stress) susceptibility as well as the corrosion effects upon the mechanical properties. For identical exposure intervals (i.e. 1980 h), W 4571 is superior to W 4306 steel. The W 4541 stability is not modified by hydration of the environment, the material being perfectly stable after 1332 h of exposure.*

În această lucrare se urmăresc rezultatele studiului privind rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile comerciale W 4306, W 4541 și Wb 4571 în mediu de tetraclorură de titan la temperatura ambiantă.

Literatura de specialitate raportează rezultatele cercetărilor efectuate pe o serie de oțeluri feritice și austenitice, precum și pe o gamă largă de metale, în $TiCl_4$ anhidră pentru condițiile existente în reactoarele de obținere a titanului prin reducerea $TiCl_4$ cu Mg, Na, Zn, Al și Ca [1, 2]. Rezultatele acestor studii au evidențiat rezistența bună a Ni, Mo și Pt, precum și efectul benefic al alierii cu Ni și Mo în aliajele și oțeluri, asupra comportării în vapori de $TiCl_4$ la temperatura de 800-900°[3-8].

Tetraclorura de titan poate deveni însă un mediu deosebit de agresiv în prezența urmelor de apă ca rezultat al formării HCl prin procesul de hidroliză al acesteia. La contactul metalelor pasivabile (de tip oțeluri inoxidabile) cu electrolitul umed devine posibilă localizarea coroziunii cu formare de pituri, ce pot constitui poziții de inițiere a coroziunii fisurante. Cercetarea efectelor umidității asupra intensității și tipului de atac coroziv, precum și efectele coroziunii asupra caracteristicilor mecanice prezintă deci interes practic.

Studiul întreprins a urmărit aceste aspecte pentru cazul particular al recipienților de depozitare și transport, confecționați din oțeluri inoxidabile, la care contactul cu umiditatea atmosferică nu poate fi evitat și în care suprafața metalică este expusă unor condiții diferite în fazele lichidă, de vapori și la limita de separare a acestora).

## Partea experimentală

Eșantioanele supuse încercărilor au fost debitate din tablă (cu g = 5 mm) sau bară (cu ∅ = 8 mm), în forme și dimensiuni conforme cu normele standardizate.

Astfel:

- pentru încercările ce au vizat evaluarea vitezelor de coroziune și susceptibilitatea la piting s-au folosit eșantioanele paralelipipedice cu suprafață medie de 20 cm$^2$ prevăzute cu orificiu de suspendare în mediu;
- încercările de coroziune fisurată sub sarcină s-au efectuat pe epruvete confecționate conform recomandărilor NACE-01-77 și tensionate la 4,5 kgf/mm$^2$;

Dr.chim. SULTANA CIOLAC, dr.chim. MIHAI V. POPA și chim. LIANA KANER, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", București

- epruvetele pentru evaluarea rezistenței la tracțiune și încovoiere prin șoc sau debitat din tablă conform recomandărilor STAS 200-75 și respectiv 7511-81.

Toate testele de coroziune s-au efectuat pe probe duplicat și au fost raportate la probe martor, pregătite în același mod, condiționate în exicator pentru intervale de tip identice celor de contact cu agentul coroziv.

Indiferent de tipul de eșantion, suprafețele metalice au fost prelucrate prin șlefuire pe hârtie metalografică (pentru îndepărtarea neregularităților grosiere și straturilor de oxid), degresate în benzen la fierbere, decapate timp de 10 min. în amestec $HNO_3$-HF la 80°, spălate sub jet de apă de canal, clătite cu apă distilată, uscate în acetonă și condiționate anterior expunerii timp de 24 h în exicator.

Mediile de încercare au constat din : $TiCl_4$ anhidră, $TiCl_4$ + 1‰ vol. $H_2O$ și $TiCl_4$ + 1% vol. $H_2O$. Se atenționează asupra posibilelor erori de apreciere a concentrației soluțiilor apoase avîndu-se în vedere dificultățile de manevrare și măsurare a unor volume fixe de $TiCl_4$.

Încercările de imersie totală s-au făcut prin scufundarea probelor metalice, plasate în eprubete perforate, borcane de 1litru cu dop rodat.

Încercările de coroziune în vapori s-au efectuat prin suspendarea eșantioanelor în exicator conținând mediul de testare.

Pentru observarea coroziunii la limita de separare faza lichidă/faza de vapori, s-a procedat la imersia parțială a probelor într-o proporție de aproximativ 80%.

Epruvetele tensionate în suporți speciali au fost testate individual în borcane de 2 litri cu dop rodat numai în condiții de imersie totală în faza lichidă.

Rezistența la tracțiune și încovoiere prin șoc s-a măsurat numai pe probe expuse în faza lichidă și de vapori în $TiCl_4$ anhidru și $TiCl_4$ +1% vol.$H_2O$.

Duratele de expunere au fost de: 1980 h pentru oțelurile de W 4306 și 4571 și 1332 h pentru oțelul W 4541.

**Rezultate și discuții**

Coroziunea la suprafață(generală și în piting) s-a apreciat din pierderea în greutate a probelor paralelipipedice și examinarea microscopică a suprafețelor după extragerea din mediu.

Vitezele de coroziune s-au stabilit pe baza relației: $V(mm/an) = 8,76\ \Delta G/A.t.\rho$ (unde: $\Delta G$ este pierderea de metal în grame; $A$ - suprafața în $cm^2$; $t$ - timpul în ore și $\rho$ - densitatea în $g/cm^3$).

Practic, eșantioanele corodate au fost curățate prin frecare cu praf abraziv, spălate cu apă de canal, clătite cu apă distilată, uscate în acetonă, condiționate timp de 24 h la exicator și recântărite.

Rezultatele obținute și încadrarea materialelor în clase de rezistență sunt centralizate în tabel.

**Tabelul 1**

| Tip de oțel | $V$ (mm/an ): $10^{-4}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $TiCl_4$ anhidru | | $TiCl_4$ + 1‰ vol. $H_2O$ | | $TiCl_4$ + 1% vol. $H_2O$ | |
| | fază lichidă | fază de vapori | fază lichidă | fază de vapori | fază lichidă | fază de vapori |
| W 4571* | 5,4550[a] | 2,3039[a] | 1,9016[a] | 2,8188[a] | 13,0681[b] | - |
| W 4541** | 8,8962[a] | 4,1240[a] | 19,6309[c] | 7,1294[a] | 9,2935[a] | - |
| W 4306* | 5,7788[a] | 3,50059[a] | 1,4619[a] | 5,1360[a] | 7,6595[a] | - |

*a* - perfect stabil; *b* - foarte stabil; *c* - piting
* - 1980 h expunere
** - 1332 h expunere

Analiza datelor prezentate relevă că :

- toate oţelurile sunt foarte rezistente în tetraclorura de titan anhidră, coroziunea în faza de vapori fiind mai redusă decât în cea lichidă. Prin examinarea microscopică a suprafeţelor după expunere nu s-a observat existenţa unor forme de coroziune localizată. Dintre cele trei oţeluri, W 4306 prezintă atacul cel mai uniform, cu granulaţie fină a suprafeţei. Diferenţele foarte mici dintre vitezele de coroziune înregistrate pentru fazele lichidă şi de vapori justifică absenţa totală a atacului la limita de separare pentru probele imersate parţial:

- adaosul de 1‰ vol. $H_2O$ nu aduce modificări în clasele de rezistenţă ale oţelurilor W 4306 şi W 4571, dar afectează oţelul inoxidabil W 4541. Astfel, viteza de atac a acestuia este de aproximativ 2 ori mai mare decât în mediu anhidru. Examinarea microscopică a eşantioanelor indică prezenţa atacului local în piting, pe feţele laterale ale celor două probe constatându-se prezenţa a 28 de ciupituri/22,3380 $cm^2$ şi respectiv 19 ciupituri/24,6862 $cm^2$. Deşi superficial, atacul local este responsabil de pierderea mai substanţială de metal. O comportare asemănătoare se remarcă şi pentru faza de vapori, deşi microscopic nu se observă prezenţa atacului local.

Trebuie menţionat totuşi că, în cazul proceselor de coroziune localizată exprimarea gradului de atac, în termeni de viteză de penetrare este irelevantă, coroziunea decurgînd preferenţial şi nu pe întreaga suprafaţă. Astfel, încadrarea metalului într-o anumită clasă de rezistenţă nu mai este posibilă, iar utilizarea acestuia trebuie făcută cu prudenţă.

Din tabel rezultă totaodată că adaosul de 1‰ vol. $H_2O$ nu modifică semnificativ rezistenţa la coroziune, deci stabilitatea oţelurilor W 4306 şi W 4571. Cu toate că vitezele de coroziune ale acestora în faza de vapori sunt mai mari decât cea lichidă, diferenţele sunt prea nesemnificative pentru a determina şi întreţine concentrarea atacului la limita de separare lichid-vapori pe eşantioanele imersate parţial:

- în $TiCl_4$ + 1% vol. $H_2O$, se modifică clasa de rezistenţă pentru oţelul W 4571 fără a se observa totuşi localizarea atacului.

Surprinzător este faptul că pitingul observat pe W 4541 nu se intensifică prin creşterea adaosului de apă. Trebuie avută în vedere însă natura probabilistică a coroziunii în piting. Poziţiile mai sensibile la coroziune sunt de regulă constituite din neuniformităţi structurale distribuite întâmplător [9]. Faptul că nu s-a observat atac local pe oţelul W 4541 după contactul cu soluţia apoasă de $TiCl_4$ poate fi datorat unei insuficiente durate de expunere, sau suprafeţelor metalice relativ mici supuse observării.

Coroziunea fisurantă sub sarcină

După expunerea în mediile anhidru şi umed, pentru durate similare de timp, epruvetele au fost examinate metalografic pentru evidenţierea microstructurii şi a prezenţei fisurilor. Analiza imaginilor obţinute, după atacul electrolitic în acid oxalic a secţiunii epruvetelor, a indicat absenţa coroziunii fisurante pentru toate tipuri de oţeluri, în toate condiţiile de încercare.

Efectele coroziunii asupra proprietăţilor mecanice

Evaluarea resistenţei la rupere prin tracţiune, a alungirii specifice şi contracţiei transversale a epruvetelor expuse în fază lichidă şi de vapori $TiCl_4$ anhidru şi cu 1% $H_2O$, atestă absenţa modificărilor proprietăţilor urmărite raportat la probele martor.

**Concluzii**

În baza investigaţiilor prezentate se poate conchide că:

- toate cele trei oţeluri sunt perfect stabile în mediu de $TiCl_4$ anhidru, coroziunea producându-se cu viteze mai mici în faza de vapori, decât în cea lichidă;

- adaosul de 1‰ vol. $H_2O$ nu aduce modificări în clasa de rezistenţă a oţelurilor W 4306 şi W 4571, dar afectează oţelul W 4541, care în faza lichidă suferă atac în piting;

- adaosul de 1% vol. $H_2O$ aduce modificarea clasei de rezistenţă numai în cazul oţelului W 4571, fără a schimba însă tipul de atac în intervalul de expunere practicat;

- independent de gradul de hidratare a $TiCl_4$ nu s-a constat concentrarea coroziunii la limita de separare a fazelor lichid/vapori;

- toate oţelurile au rezistat coroziunii fisurante la o solicitare de 45 $kgf/mm^2$, în toate condiţiile de testare;

- caracteristicile mecanice (rezistenţa la rupere, alungire specifică, rezilienţa) nu s-au modificat prin expunerea în $TiCl_4$ anhidru şi cu 1% vol. $H_2O$, în fazele şi de vapori;

- pentru durate egale de expunere (1980 h), comportarea oţelului W 4571 (stabilizat cu Ti, conţinând 2,0 - 2,5% at. Mo) este superioară oţelului W 4306 (nestabilizat, fără Mo în compoziţie). Deşi stabilitatea oţelului W 4541 se menţine în toate condiţiile de investigare, totuşi, contactul mai redus cu mediul (1332 h) nu permite aprecierea comparativă a calităţii acestuia.

**Bibliografie**


1. KROLL, W.J., Metall., **9**, 1995, p. 366
2. SERGHEEV, V.V., Tsvetnye Metall., **29**, nr. 11, 1956, p. 63
3. BIRIUKOVA, L.V. şi SAKSONOV, G., J., Neorg. Him., **5**, 1960, p. 993
4. VIRIJNIKOVA, G.N., OPARA, B.K., RAFALOVICI, I.M. şi MIGAI, L.L., Tr. Ghidredmeta, **40**, 1972, p. 252
5. GARMATA, V.A., GULIAŢKI, B.S., KRAMNIS, V.Yu., SERIAKOV, G.V., SMIKOR, A.B. şi HOMIAKOV, P.P., Metallurghia Titana, M., Metallurghia, 1968, p. 245
6. SERGHEEV,V.V., GALIŢKII,N.V., şi KISELEV,V.P., Metallurghia Titana Metallurghizdat, **93**, 1964, p. 93
7. PUTINA,O.A., Tr. titana, Zaporoje, **10**, 1990, p. 57
8. KOCERGHIN, V.P. Nechaev, N.P. şi PUTINA, O.A., Zasch.Met., **19**, 1983, p. 652
9. SULTANA CIOLAC, Teză de doctorat "Contribuţii la studiul coroziunii în piting a unor aliaje feroase şi neferoase pasivabile", 1976


Intrat în redacţie ; 29 XI 1994

# Cronică

## Al II-lea SALON MONDIAL DE INVENŢII ŞI INOVAŢII

## MAROC DE L'INVENTION '96

În perioada 13-18 iunie 1996 a avut loc în Maroc, la Casablanca, al II-lea Salon Mondial de Invenţii şi Inovaţii, *Maroc de l'invention '96*, sub înaltul patronaj al M. S. Regele Marocului, Hassan al II-lea.

Scopul Salonului a fost de a da posibilitatea inventatorilor să-şi facă cunoscute invenţiile, inovaţiile şi noile tehnologii, cât şi de a facilita contacte între inventatori, fabricanţi, oameni de afaceri şi distribuitori din întreaga lume.

Salonul s-a bucurat de prezenţa a 300 de participanţi din 38 de ţări de pe patru continente, care şi-au expus prototipurile, invenţiile, tehnologiile noi.

Institutul de Tehnologie Chimică ITEC - Brazi s-a prezentat la acest salon cu şase brevete de invenţie grupate pe două tematici:

- Obţinerea de compozite poliolefinice (trei brevete);
- Sinteze organice (trei brevete).

Un juriu internaţional, constituit din specialişti din peste 25 de ţări şi 40 de specialişti marocani au examinat invenţiile prezentate în cadrul salonului, în vederea decernării premiilor.

Pentru participarea la acest salon, Institutul de Tehnologie Chimică Brazi a primit medalia de bronz.

De asemenea, cele două grupe de brevete au primit premii speciale acordate de preşedintele fondator al salonului, Abdelati Habek:

1. Premiul special pentru obţinerea de compoziţii poliolefinice destinate foliilor pentru agricultură şi compozitelor poliolefinice destinate foliilor cu proprietăţi de alunecare şi antiblocare îmbunătăţite utilizate pentru ambalaje;

autori: dr.ing. C.Andrei; ing. Georgeta Andrei (ICECHIM-Bucureşti); dr.ing.Viorica Dobrescu (ROMPLAST - Bucureşti); chim. Victoria Tomescu; chim. Stana Piţă; ing. Aurica Câmpeanu; chim. Emil Anton (C.C. Râmnicu Vâlcea).

2. Premiul special pentru procedee de obţinere a acidului fumaric, poliglicolilor şi separarea trietilenglicolului;

autori: dr.ing. C.Andrei; ing. Georgeta Andrei (ICECHIM-Bucureşti); chim. Gabriela Negulescu; chim. Livia Bardaşu; ing. Doina Pîrvuţoiu; ing. Vlad Iuliu; chim. T.Kassovitz (PETROBRAZI).

Al II-lea Salon Mondial de Invenţii şi Inovaţii *Maroc de l'invention '96* a reprezentat un forum al schimburilor de idei şi tehnologii care a pus în contact inventatori din întreaga lume timp de cinci zile.

Aurica Câmpeanu

CONSTANTIN ȚURCANU
GHEORGHE IVAN

# Aplicarea regimului de verificări:

## Concluzii ale exercițiului de declarații și ale inspecțiilor experimentale în industrie

*The article summarises the experience gained by the National Authority and some of the most important chemical producers in Romania from a trial declaration exercise and three experimental inspections organised during the first half of 1996.*

*Convenția privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora* este singurul tratat internațional care cuprinde în prevederile sale obligații pentru industria chimică. Astfel, toți operatorii economici au obligația să declare activitățile desfășurate în legătură cu produsele chimice specificate în listele anexă la *Convenție*, precum și cu alte produse organice.

Societățile comerciale din industria chimică vor trebui să furnizeze informații despre activitățile lor autorității naționale în materie - Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice (ANCESIAC), care le va centraliza și le va comunica Organizației internaționale pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC).

Obligațiile agenților economici din industria chimică au fost prezentate în *Buletinul Convenției privind interzicerea armelor chimice*, editat de ANCESIAC (nr. 12/decembrie 1995).

Având în vedere apropierea intrării în vigoare a *Convenției privind interzicerea armelor chimice* și obligațiile pe care România le va avea în îndeplinirea prevederilor acesteia, în perioada 20 februarie-5 martie 1996, ANCESIAC, împreună cu Direcția Generală Strategia Industriei Chimice și Petrochimice din Ministerul Industriilor, a organizat un exercițiu național de transmitere a declarațiilor.

Au participat opt agenți economici: ARPECHIM Pitești, CHIMCOMPLEX Borzești, FIBREX Săvinești, NITRAMONIA Făgăraș, OLTCHIM Râmnicu Vâlcea, PETROBRAZI, SINTEZA Oradea, VIROMET Victoria

Dintre aceștia, cinci sunt producători de substanțe din Lista 3 și de *substanțe organice definite*, doi sunt producători de substanțe organice definite, iar unul produce substanțe or-

Dr. ing. CONSTANTIN ȚURCANU, ing. GHEORGHE IVAN, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

ganice definite ce conţin fosfor, sulf sau fluor (substanţe PSF).

Scopul exerciţiului a constat în familiarizarea agenţilor economici, producători de substanţe din lista 3 şi de substanţe organice definite, cu obligaţiile de declarare a activităţilor ce intră sub incidenţa *Convenţiei*.

De asemenea, prin acest exerciţiu s-au testat diverse canale de comunicaţie prin intermediul cărora ANCESIAC va putea să transmită şi să primească informaţiile şi datele care fac obiectul declaraţiilor.

În desfăşurarea exerciţiului, s-a constatat că toate societăţile invitate să participe la exerciţiu au răspuns afirmativ, au acordat importanţă acestei activităţi şi au transmis declaraţiile în timp util. Persoanele desemnate ca responsabile cu participarea la exerciţiu ocupă funcţii de răspundere în societăţile respective (directori tehnici, şefi serviciu tehnic sau producţie).

În pregătirea exerciţiului s-au folosit următoarele căi de comunicaţii:

- ANCESIAC a transmis invitaţiile şi formularele de înscriere la exerciţiu prin fax;
- toţi cei opt agenţi economici au transmis formularele de înscriere la exerciţiu prin fax;
- toţi participanţii au solicitat şi au primit informaţii tehnice privind exerciţiul prin telefon.

Transmiterea declaraţiilor s-a făcut prin poşta specială, prin delegaţi şi prin serviciul poştal public. Situaţia utilizării canalelor de comunicaţie se prezintă astfel:

- 3 agenţi economici au transmis declaraţiile prin delegaţi;
- 3 agenţi economici au transmis declaraţiile prin poşta specială;
- 2 agenţi economici au transmis declaraţiile prin serviciul poştal public.Toate aceste canale au funcţionat corespunzător, declaraţiile ajungând în timp util la ANCESIAC. Totuşi, după intrarea în vigoare a legii de aplicare a *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice*, când declaraţiile vor conţine în mod cert date cu caracter confidenţial, se recomandă folosirea transmiterii fie prin delegat, fie prin serviciul poştal special, deoarece serviciul poştal public nu prezintă siguranţă deplină, atât ca predare la destinaţie cât şi în asigurarea integrităţii şi confidenţialităţii conţinutului declaraţiilor.

Cu privire la formatul declaraţiilor menţionăm că toţi participanţii au folosit forma de declarare pe suport hârtie, utilizând modelele de formulare transmise de ANCESIAC.

În urma desfăşurării exerciţiului s-au primit opt declaraţii, conţinând 69 de formulare specifice privind un număr de 7 instalaţii producătoare de substanţe din lista 3 şi 95 de instalaţii producătoare de substanţe organice definite, din care 7 instalaţii producătoare de substanţe PSF.

Referitor la categorisirea informaţiilor, fiecare agent economic a avut libertatea să transmită date reale sau fictive, şi să aleagă caracterul şi gradul de confidenţialitate pe care să-l confere acestora. Informaţiile au fost clasificate astfel:

- 4 agenţi economici au clasificat declaraţiile ca fiind nesecrete;
- 3 agenţi economici au clasificat declaraţiile ca fiind parţial secrete de serviciu, iar unul dintre aceştia parţial secretă;
- un agent economic a clasificat declaraţia ca fiind în totalitate secret de serviciu.

Informaţiile clasificate ca fiind parţial secrete sau secrete de serviciu se referă la numărul de instalaţii din platformă şi cantităţile produse.

Pe viitor, agenţii economici vor trebui să ţină seama, la întocmirea declaraţiilor reale, de prevederile legislaţiei privind protejarea secretului de stat şi, în funcţie de aceasta, să aleagă canale de transmitere adecvate.

Considerăm ca optime următoarele canale: delegat, atunci când declaraţiile au caracter nesecret sau secret de serviciu şi poşta specială, atunci când declaraţiile sunt secrete sau parţial secrete.

Analizând declaraţiile transmise s-a constatat că nu toţi participanţii au înţeles în întregime ghidul de completare a declaraţiilor, ce le-a fost pus la dispoziţie de către ANCESIAC, ceea ce a făcut să apară unele mici erori în completarea formularelor.

Aceste neînţelegeri apărute în completarea formularelor, clasificarea informaţiilor şi transmiterea declaraţiilor, vor fi elucidate cu ocazia cursurilor de pregătire pe care ANCESIAC urmează să le organizeze cu reprezentanţii agenţilor economici înainte de intrarea în vigoare a *Convenţiei*.

Concluziile şi învăţămintele desprinse din desfăşurarea exerciţiului de întocmire şi transmitere a declaraţiilor vor fi valorificate în întocmirea instrucţiunilor de aplicare a legii.

Având în vedere că, în perioada ce a trecut de la desfăşurarea exerciţiului de declaraţii, Secretariatul Tehnic Provizoriu al OIAC a ope-

rat unele modificări în structura formularelor de declaraţii, se are în vedere organizarea unui nou exerciţiu de declaraţii.

În încheiere, dar nu în ultimul rând, ne facem datoria de a atrage atenţia asupra unor probleme importante în îndeplinirea de către ţara noastră a obligaţiilor asumate prin semnarea şi ratificarea *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice*. Exactitatea datelor conţinute în declaraţiile cu privire la produse chimice şi instalaţii are o importanţă deosebită, deoarece în cazul unor suspiciuni exprimate de un alt stat parte la *Convenţie* asupra corectitudinii declaraţiilor transmise de către România, acesta se poate adresa OIAC pentru efectuarea unor inspecţii la cerere, cu implicaţii deosebite.

De asemenea, respectarea de către autoritatea naţională a termenelor de transmitere a declaraţiilor către OIAC, care are doar o lună la dispoziţie pentru primirea, verificarea şi prelucrarea datelor şi pentru întocmirea şi transmiterea declaraţiilor naţionale, impune ca agenţii economici să respecte cu stricteţe termenele de declarare ce sunt stabilite prin *Legea pentru aplicarea prevederilor Convenţiei.*

Conform *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice*, statele părţi au obligaţia de a supune substanţele chimice prevăzute în Lista 3 şi instalaţiile de producere a acestora, verificărilor prin inspecţii la faţa locului.

Obiectivul inspecţiilor internaţionale la aceste instalaţii, tipurile de inspecţii şi modul de desfăşurare a acestora au fost prezentate pe larg în *Buletinul Convenţiei privind interzicerea armelor chimice nr. 1 din ianuarie 1996* şi nu mai insistăm asupra lor.

În perspectiva apropiatei intrări în vigoare a Convenţiei şi a legii naţionale de aplicare a prevederilor acesteia, ANCESIAC împreună cu Direcţia Generală Strategia Industriei Chimice şi Petrochimice din Ministerul Industriilor, au organizat, în lunile aprilie-mai a.c., trei inspecţii experimentale la instalaţii declarate din cadrul societăţilor comerciale ARPECHIM Piteşti (instalaţiile de acid cianhidric şi clorcian din cadrul Uzinei acrilonitril - cian), OLTCHIM Râmnicu Vâlcea (instalaţia de fosgen din cadrul Uzinei de Pesticide 1) şi CHIMCOMPLEX Borzeşti (instalaţiile de triclorură de fosfor, clorură de fosforil şi fosfit de dimetil).

Scopul experimentului a fost:

- verificarea în practică a procedurilor de inspecţie prevăzute în anexa la *Convenţie* privind aplicarea şi verificarea, precum şi în documentele OIAC;
- familiarizarea personalului din ANCESIAC, precum şi a reprezentanţilor societăţilor comerciale, cu obligaţiile ce le revin în cazul inspecţiilor internaţionale;
- antrenarea reprezentanţilor platformei inspectate pentru a fi în măsură să acţioneze ca membri în echipa de însoţire sau să pregătească şi să prezinte instructajul premergător inspecţiei;
- verificarea scenariilor şi procedurilor de inspecţie elaborate de Secretariatul Tehnic Provizoriu al OIAC, precum şi identificarea problemelor care necesită discuţii sau acţiuni practice în vederea definitivării acestora.

De aceea, în desfăşurarea inspecţiilor experimentale s-a urmărit respectarea strictă a procedurilor reale ce se aplică în cazul primirii unei inspecţii internaţionale. S-a intrat astfel în rolul inspectorilor internaţionali.

Imediat după primirea "notificării" de la OIAC, ANCESIAC a înştiinţat societăţile comerciale despre efectuarea inspecţiei, data şi ora sosirii la platformă a echipei de inspecţie, componenţa echipei de însoţire şi măsurile organizatorice pentru desfăşurarea inspecţiei.

După sosirea la platformă a echipei de inspecţie, prezentarea mandatului şi a obiectivelor inspecţiei, reprezentanţii platformei au prezentat instructajul premergător inspecţiei, cuprinzând:

- prezentarea generală a platformei, profilul de producţie, nominalizarea substanţelor din Lista 3 şi a substanţelor organice definite produse;
- dispunerea instalaţiei inspectate în cadrul platformei, uzinei şi secţiei, cu prezentarea schemei de amplasare;
- prezentarea procesului tehnologic;
- lista punctelor curente de prelevare a probelor şi metodele de analiză;
- lista principalelor utilaje tehnologice din instalaţie, cu precizarea codurilor din schema fluxului şi corespondenţa acestora pe panoul de comandă al instalaţiei.

S-a insistat asupra tuturor măsurilor de tehnica securităţii muncii şi problemelor de sănătate, strict la specificul instalaţiei inspectate, prezentându-se principalele caracteristici fizice şi toxicologice ale materiilor prime şi produsului finit; zonele cu potenţial periculos din instalaţie şi semnalizarea acestora; modul de avertizare şi acţiune în caz de alarmă chimică.

Aceasta a avut scopul de a stabili dacă măsurile de protecţie nu sunt de un nivel supe-

rior celui impus de activitățile declarate, ceea ce ar putea duce la concluzia că activitățile desfășurate vizează alte substanțe, cu risc mărit față de cele declarate.

La societatea ARPECHIM Pitești, care produce acid ciahidric și clorcian, s-a încheiat între conducerea secției și echipele de inspecție și însoțire, un protocol privind respectarea normelor de protecția muncii și de sănătate, pentru acces în instalație.

Cu ocazia inspecțiilor s-a testat posibilitatea asigurării de către persoanele inspectate a mijloacelor de transport local și pe platformă, ținând seama că echipa și echipamentul acesteia trebuie să se deplaseze împreună; a spațiilor de lucru pentru inspectori, cu dotările necesare; a încăperilor pentru păstrarea echipamentului și probelor prelevate în condiții de siguranță; a utilizării telecomunicațiilor (telefon și fax); precum și a asistenței medicale de urgență;

La toate platformele inspectate instructajul a inclus și un tur al instalației.

Activitățile de inspecție au fost astfel planificate încât să asigure îndeplinirea la timp a mandatului, creând cât mai puține inconveniente sau perturbări instalațiilor inspectate.

Obiectivele inspecției s-au realizat prin verificări în teren și pe bază de documente și au constat din:

- verificarea absenței pe platformă a oricărei substanțe chimice din Lista 1;
- verificarea corespondenței dintre declarații și activitățile desfășurate;
- verificarea nedeturnării în scopuri nepermise a substanțelor chimice produse;
- colectarea de date necesare pentru evaluarea riscului pe care l-ar putea reprezenta pentru *Convenție* instalațiile inspectate;

La societățile comerciale ARPECHIM și OLTCHIM s-au verificat trei substanțe chimice toxice din Lista 3 (acidul cianhidric, clorcianul și fosgenul) și instalațiile de producere a acestora.

Echipa de inspecție nu a depistat indicii privind producerea substanțelor din Lista 1 și a constatat inexistența precursorilor pentru astfel de substanțe.

S-au prelevat probe de aer, de ape reziduale și de sol din zona instalațiilor. Analiza acestora nu a pus în evidență existența substanțelor din Lista 1, sau a produșilor de degradare ai acestora.

Echipa de inspecție a făcut un bilanț de materiale pentru o șarjă de produs, plecând de la materiile prime de bază, având în vedere producția realizată, consumurile specifice, cantitățile depozitate și pierderile stabilite prin regulamentul de producție. Aceasta a permis punerea în evidență a nedeturnări substanțelor chimice produse pentru scopuri nepermise.

Inspecția executată la CHIMCOMPLEX Borzești, a vizat secția pesticide organofosforice, care produce triclorură de fosfor, clorură de fosforil și fosfit de dimetil, precursori din Lista 3 anexă la *Convenție*.

S-a urmărit dacă în afara celor trei substanțe nu se produc și alți precusori, în special fosfiți sau pentaclorură de fosfor.

Echipa de inspecție a controlat, de asemenea, existența în cadrul secției de pesticide a alcoolilor izopropilic și pinacolilic, a buteliilor cu acid fluorhidric, a polisulfurilor, precum și a dialchilaminoetanolilor. În cazul în care s-ar fi găsit astfel de substanțe, echipa de inspecție ar fi stabilit destinația acestora, întrucât acestea pot fi folosite la obținerea substanțelor toxice din Listele 1 și 2.

S-a verificat dacă triclorura de fosfor și clorura de fosforil nu se utilizează și ca agent de clorurare pentru obținerea substanțelor toxice.

S-au controlat cantitățile de triclorură de fosfor exportate și dacă exportul s-a făcut pe baza licențelor aprobate de ANCESIAC și Consiliul Interministerial, pe baza H.G. 594/1992, care impune urmărirea destinației finale.

După terminarea verificărilor, echipa de inspecție a prezentat părții inspectate constatările preliminare. Ulterior, în termen de 10 zile, echipa de inspecție a elaborat un raport final, faptic, cu privire la activitățile desfășurate și la constatările făcute. Raportul, care este confidențial, a cuprins și aprecieri privind modul de cooperare al reprezentanților obiectivului inspectat.

În cazul inspecțiilor internaționale, raportul final și anexele cu observațiile făcute de statul inspectat, sunt înaintate directorului general al Secretariatului Tehnic.

Finalizând inspecțiile experimentale, echipa de inspecție a reușit să îndeplinească obiectivele din mandat și planul de inspecție.

Concluziile rezultate în urma inspecțiilor experimentale efectuate vor fi utilizate la elaborarea instrucțiunilor de aplicare a *Convenției privind interzicerea armelor chimice.*

# Scurte comunicări

CRISTIAN ZĂINESCU

## Valuri cicloidale în lichide puţin adânci

S-a dovedit că, pentru curgerile în film subţire, considerarea teoretică a unor valuri de formă cicloidală a dus la rezultate în bună concordanţă cu experimentul, atât în cazul newtonian[1], cât şi în cazul lichidelor pseudoplastice [2].

Valurile cicloidale (sau trohoidale) cu amplitudine finită au fost studiate de multă vreme, de către Gerstner [3] (citat după [4]). S-a utilizat un aparat matematic bazat pe variabilele Lagrange[5].

În această lucrare se prezintă testarea experienţei unor astfel de valuri la curgerea plană nestaţionară în lichide de mică profunzime.

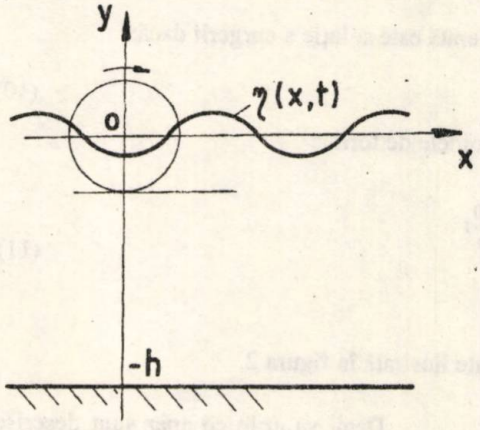



Fig.1. Schema curgerii

Fie, deci, aşa cum este ilustrat în figura 1, un bazin puţin adânc cu fund rigid, a cărui ecuaţie este $y = -h(x)$. Se consideră cazul particular în care fundul este plan:

$$y = -h = \text{const.} \tag{1}$$

Se cercetează forma suprafeţei libere a lichidului

$$y = \eta\,(x,\, t) \tag{2}$$

Teoria, pentru curgerea cu potenţial a lichidelor incompresibile, arată că funcţia $\eta$ este soluţia ecuaţiei elementare de tip hiperbolic

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} - gh\frac{\partial\, \eta}{\partial x^2} = 0 \tag{3}$$

a cărei soluţie se exprimă fără dificultate cu ajutorul a două funcţii arbitrare:

$$\eta = f_1(x - c_0 t) + f_2(x + c_0 t) \tag{4}$$

unde $c_0 = (gh)^{1/2}$ este viteza de undă [6]. Principalele trei ipoteze avute în consideraţie sunt:

1. Fluidul este ideal lipsit de viscozitate;

2. Presiunea coincide cu presiunea hidrostatică $p = \rho g(\eta - y) + p_o$, unde $\rho$ este densitatea, $g$ - acceleraţia gravitaţională, iar $p_o$ - presiunea atmosferică;

3. Sistemul este liniarizat, neglijându-se termenii de ordinul doi ai cantităţilor mici, ca $u^2, \eta u_x$ ($u$ fiind viteza).

Relaţia (4) oferă soluţia ca sumă a două unde care se propagă cu viteza $\pm\, c_0$. Dreptele $x + c_0 t =$ constant reprezintă caracteristicile sistemului, care definesc frontul de undă şi, în particular, separă zona de repaus de zona perturbată [6].

Se testează o soluţie a ecuaţiei hiperbolice (3) de forma cicloidei scurtate sau alungite, având ecuaţia parametrică:

$$\begin{cases} x = a\left(\dfrac{c_o}{h}t + b\sin\ \dfrac{c_o}{h}t\right) \\ \eta + a = a\left(1 - b\cos\dfrac{c_o}{h}t\right) \end{cases} \tag{5}$$

Dr.ing. CRISTIAN ZĂINESCU, Academia Română, Institutul "Petru Poni", Iaşi

unde $a$ și $b$ sunt constante ce vor trebui deduse din condițiile problemei. Profilul valurilor este descris de un punct fix $C$ din interiorul unui cerc de rază $a$, având excentricitatea adimensională $b$, care se rostogolește fără alunecare pe o dreaptă paralelă cu fundul bazinului. Unghiul de rostogolire $\theta$ este legat aici de timpul $t$ și adimensionalizat sub forma $c_0 t/h$. Din (5) rezultă :

$$\eta = \left[ a^2 b^2 - \left( a \frac{c_0}{h} t - x \right)^2 \right]^{1/2} \tag{6}$$

semnul din fața radicalului neprezentând importanță. Se calculează derivatele:

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = -4a^4 b^2 \frac{c_0^2}{h^2} \quad , \qquad \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = -4a^2 b^2 \tag{7), (8}$$

care, înlocuite în ecuația (3), ținând cont că $gh = c^2_0$, duc la:

$$4a^2 b^2 c_0^2 \left( \frac{a^2}{h^2} - 1 \right) = 0 \tag{9}$$

Deoarece $a$, $b$ și $c_0$ sunt $\neq 0$, rezultă că cicloida considerată este soluție a curgerii dacă:

$$a = \pm h \tag{10}$$

sau, omițând semnul minus, fără semnificație, rezultă că cicloidele de forma:

$$\begin{cases} x = c_o t - bh \sin \dfrac{c_0}{h} t \\ \eta = -bh \cos \dfrac{c_o}{h} t \end{cases} \tag{11}$$

sunt soluții ale curgerii considerate pentru orice $b$. Situația este ilustrată în figura 2.

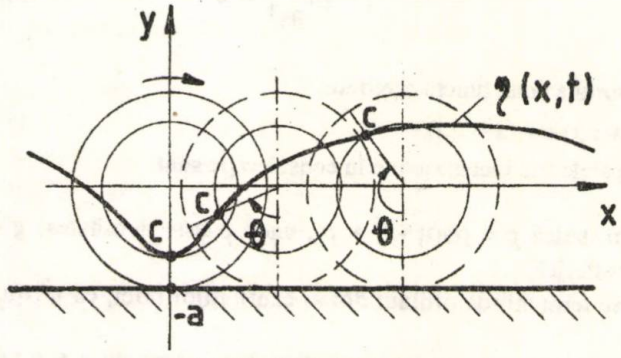


Fig.2. Valuri cicloidale

Deci, valurile ce apar sunt descrise de un punct din interiorul unui cerc având raza egală cu înălțimea stratului de lichid, rostogolirea cercului desfășurându-se chiar pe dreapta corespunzătoare fundului bazinului. Constanta $b$ va trebui dedusă din condițiile la limită ale problemei.

Forma suprafeței libere a lichidului la filme subțiri și straturi prezintă importanță în studiul proceselor de transfer din ingineria chimică, iar valurile de formă cicloidală se pot dovedi, în continuare, interesante.

**Bibliografie**


1. TUDOSE, R.Z., și ZĂINESCU, C., Mem. secț, Șt, Ed. Academiei, București, **6**, nr.1, 1983, p. 137
2. TUDOSE, R.Z., și ZĂINESCU, C., Rev. Chim.(București), **35**, nr. 9, 1984, p. 810
3. GERSTNER, F., Theorie der Wellen, Praga, 1802 (citat după [4]).
4. IULIAN, C. și LAZĂR, P.D., Energia valurilor, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 24
5. KOCIN, N.E. și KIBEL, I.A. și ROSE, N.V., Hidrodinamica teoretică, Ed. Tehnică, București, 1951, p. 412
6. LAVRENTIEV, M. și CHABAT,B., Effects hydrodynamiques et modèles mathématiques, Ed. Mir, Moscova, 1980, p. 31


Intrat în redacție: 21 II 1995

# BIOTEHNOLOGIE

## Compuşi tioeterici II

Asupra formării compuşilor tiofenici rămâne ca foarte important faptul că ea poate să decurgă printr-un mecanism care în egală măsură poate conduce şi la formarea compuşilor furanici. Diferenţa, în mod teoretic este reductibilă, simplificator desigur, la participarea $H_2O$ sau $H_2S$. Acest element este subliniat în primul rând în figura 1. În figura 1 există două zone de reprezentare. În prima zonă este reprezentată posibilitatea formării structurilor furanice şi tiofenice în mod paralel, printr-un mecanism comun în cadrul căruia se observă cum biosistemul valorifică paralelismul proprietăţilor chimice ale oxigenului şi sulfatului prin utilizarea hidrurilor celor mai simple ale celor două elemente. De astfel paralelismele metabolice ale elementelor (i.e. S/Se) chiar în această grupă sunt binecunoscute [1]. Aşa cum se poate observa, în cazul sulfului (de fapt al hidrogenului sulfurat) formarea intermediarului activ, adică tiolul, este posibilă numai prima adiţie $H_2S$ la o legătură triplă, în timp ce în cazul oxigenului formarea enolului este un proces care îşi poate avea originea în enolizarea grupei carbonilice. În această situaţie, abia dacă nu se trece la formarea inelului furanic se produce eliminarea $H_2O$. Readiţionarea apei în acest caz ar putea avea funcţia, deosebit de importantă de orientare globală a structurii furanice spre o parte sau alta a catenei polinesaturate, altfel spus, ar fi un mijloc de control al amplasamentului nucleului furanic într-o anumită poziţie a catenei polinesaturate. În cea de a doua zonă de reprezentare sunt prezentaţi un număr de trei compuşi (doi tioeteri şi un sulfoxid) polinesaturaţi, pentru structura celui mai complicat (sulfoxidul) fiind prezentată şi schema sintezei sale totale. În fapt, în figura 1 am făcut reprezentarea mecanismelor de reacţie postulate de noi (în prima zonă) şi apoi prezentarea posibililor intermediari dintre produşii naturali cunoscuţi. În ceea ce priveşte cea de a doua categorie au fost prezentaţi: (XV) - sulfoxidul catenei nesaturate tridecanice (din rădăcina de Flaveria repanola), (XVI) - tioeterul esterului metilic al acidului nesaturat derivat de la acidul decanoic (din Anthemis cota) şi (XVII) - izomerul compusului dehidrogenat al structurii precedente (din Anthemis tinetoria). Examinarea structurii compuşilor prezentaţi conduce la un anumit număr de concluzii generale: 1. Catena începe cu o grupare $CH_3$, căreia îi urmează o legătură triplă sau două în cazul compusului (XV) sau una triplă şi una dublă în cazul compusului (XVII), până la atomul de carbon la care este fixat atomul de sulf; 2. Atomul de S este legat întotdeauna de extremitatea legăturii duble care este amplasată spre gruparea $-CH_3$; 3. Secvenţa finală este $-CH-CH_2$ sau una din care s-a format, adică $-CH=CH-COOH$ (care în cazul de faţă este metilată, probabil pentru a se evita procesul decarboxilării); 4. În toate structurile atomul de S este obiectul unui proces de metilare, pe care îl socotim interdictiv pentru formarea grupării C=S printr-o migrare prototropă (mobilitatea atomului de H este anulată prin substituirea sa cu gruparea $CH_3$). Datorită acestui proces metilant avem dovada existenţei derivaţilor entiolici pe care i-am presupus ca existând şi deci ca fiind intermediarii cheie în sinteza structurilor tiofenice. Pe cale de analogie concluzia poate fi extinsă şi în cazul sintezei furanice; 5. Fixarea atomului de S la ultimii doi compuşi care diferă puţin prin gradul de nesaturare ne face să afirmăm că în lipsa acestei diferenţe am putea vorbi despre o izomerie întemeiată pe fixarea atomului de S (evident sub forma compusului său hidrogenat) o dată la a doua, iar altă dată la a treia legătură nesaturată. De asemenea, în mod particular putem afirma că în cazul compusului (XV) avem de a face nu cu intermediarul activ, ci cu un produs secundar derivat din oxidarea tioeterului (la sulfoxid). De altfel în figura 1 este prezentată schema biosintezei compusului (XV), o situaţie nu lipsită de precedent în chimia sulfului [2]. În privinţa compuşilor (XVI) şi (XVII) putem spune că ei constituie cea mai fericită dovadă a ipotezei noastre asupra originii acetogeninice a acestor compuşi. Procesul interdictiv al metilării esterificante conservă structura de acid carboxilic polinesaturat de origine acetogenică. Dacă se vor produce operaţiunile de eliminare a sulfului de decarboxilare şi de saponificare, cei trei compuşi vor avea următoarele structuri:

(XV)'': $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C^*\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-HC=CH-COOH$

(XVI)'': $H_3C-C\equiv C-C^*\equiv C-C\equiv C-HC=CH-COOH$

(XVII)'': $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C^*\equiv C-HC=CH-COOH$

În toate situaţiile am procedat la marcarea prin asterisc a atomului de carbon la care se produce adiţia atomului de sulf. Această procedură simplificatoare este de natură să ne ajute să surprindem elementele generale care se desprind cu mai multă uşurinţă din această schematizare. Să menţionăm, să zicem, cu titlu de inventar şi existenţa tot în Anthemis cota, taxonul producător al compusului (XVI), a unui compus cu următoarea structură:

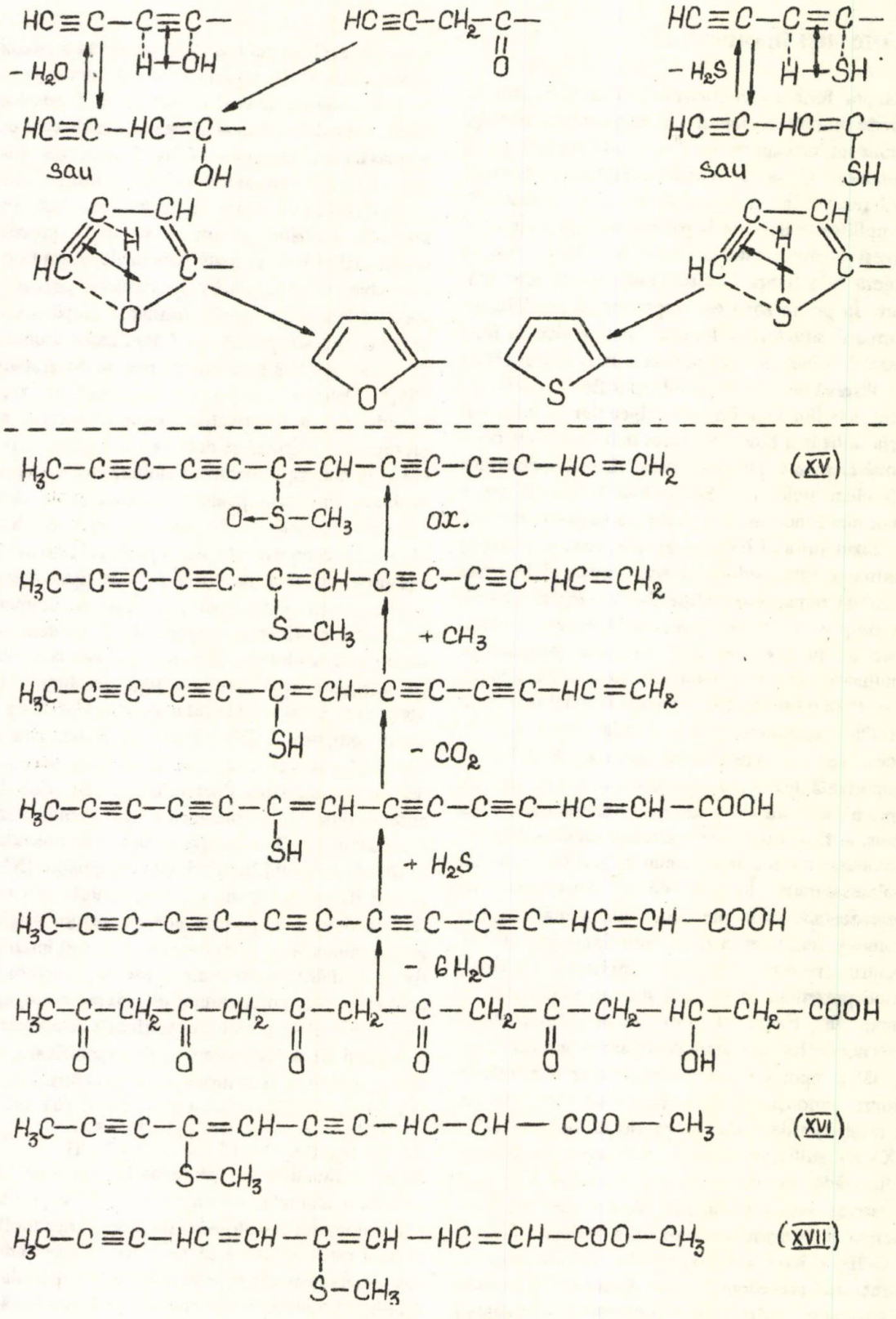
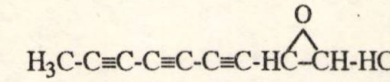


Fig. 1



care prin eliminarea de apă şi carboxilare s-ar scrie $H_3C$-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-HC=CH-HC=CH-COOH.

Desigur şi de la acesta ar putea deriva un compus de felul compusului (XV)'' sau poate de felul compusului (XVI)', ambele posibilităţi fiind în mod egal admise de genul Anthemis. În fine, cum un mecanism şi un număr de intermediari, fie ei şi în formă "îngheţată", nu constituie încă o finalizare, în figura 2 am încercat să prezentăm finalizarea aplicării mecanismului propus la intermediarii prezentaţi. Aşa cum se poate observa în figura 2 sunt prezentate mecanisme de reacţie în care sunt luaţi ca puncte de pornire a sintezei derivaţilor tiofenici, tocmai derivaţii tiolici ai compuşilor prezentanţi în figura 1, este vorba deci (fig. 2) despre compuşii (XV)', (XVI)' şi (XVIII). Aşa cum se poate observa în cazul compusului (XV)' adiţia grupei SH la următoarea legătură triplă conduce imediat şi fără probleme la un derivat dintre cei mai caracteristici. Adiţia unui nou mol de $H_2S$, cu fixarea grupei SH la atomul legăturii triple marcat prin asterisc ar conduce la formarea unui nou compus tiolic prin a cărui ciclizare după mecanismul prezentat s-ar forma o a adoua structură tiofenică în care am recunoaşte fără greutate compusul (XIV) din figura 2. În privinţa compusului (XVI)' dacă avem în vedere adiţia grupei SH la următoarea legătură triplă se va forma un derivat cu structură tiofenică şi care va avea în poziţia α (cea din partea stângă a nucleului tiofenic) o structură $H_3C$-C≡C- iar în cealaltă poziţie α o grupare -HC=CH-COO-$CH_3$. Inutil să mai spunem că aceasta este chiar structura compusului (IV) din figura 1 (din numărul trecut) un vrednic omolog (cu raţie 2) al compusului (V) care, ca şi compusul (XVI) se formează tot într-o specie a genului Anthemis. Oricum, compusul este inscriptibil în seria compuşilor (I), (II), (III) şi (IV), cu derivatul (IV) existând o situaţie de identitate, iar cu derivatul (V) existând un raport incontestabil de omologie. Cea de a doua posibilitate de reacţie a compusului (XVI) duce la un compus a cărui structură prezintă analogii structurale atât de mari cu compusul (VI) din figura 1 (din numărul trecut), încât este mai comod să fie subliniate mai degrabă diferenţele. Este vorba la compusul derivat din compusul (XVI)' despre un grad mai mare de nesaturare (aceasta având o legătură triplă în locul uneia duble). De asemenea derivatul carboxilic în loc să fie amidic este esteric. În privinţa compusului (XVII)' există o primă posibilitate de adiţie a grupei -SH la legătura triplă dinspre partea sa stângă. Acest proces ar conduce la o structură tiofenică având două legături duble exociclice în cele două poziţii α şi o legătură dublă endociclică între cele două legături β. Evident, pe calea unei izomerizări prezentate în figura 2 se poate ajunge la o structură tiofenică tipică (dien-endociclică) în care în poziţia α din partea stângă ar fi o grupare vinil, iar în cealaltă poziţie α ar fi o grupare $CH_2$-HC=CH-COO-$CH_3$. Totuşi, trebuie să fie subliniat faptul că tiofenul cu două legături exociclice este şi el o structură foarte interesantă nu numai pentru că în structura sa atomul de S abia dacă jenează structura lineară a catenei (în care cele două legături exociclice sunt ambele fixate de atomul de S în poziţia *cis* faţă de cea endociclică), dar la fel de interesant este acest compus şi pentru faptul că structura lui aminteşte structurile unor asemenea derivaţi furanici cu legături duble exociclice în poziţiile α. Acest fapt ridică problema unui mecanism de sinteză comun. Dacă ţinem seama de faptul că în seria compuşilor furanici această structură (sau echivalentele ei) se regăseşte şi în cazul structurilor biciclice, fie ele condensate, fie ele spiranice, atunci credem că importanţa chestiunii îşi dobândeşte adevărata ei dimensiune care trimite la o generalitate substanţială a mecanismului propus de noi. În fine, dar nu în ultimul rând, în cazul în care pentru compusul (XVII)' vom considera posibilitatea adiţiei la legătura dublă următoare celei la care este fixată gruparea SH, ar fi posibilă formarea unei structuri dihidrotiofuranice. Acest proces în afara faptului de a fi deosebit de important şi în sine, căci structurile de acest fel sunt frecvente în seria furanică, este important mai ales pentru că atrage atenţia asupra adiţiei într-o poziţie în care în mod normal urmează să se instaleze o legătură triplă (asa cum am arătat mai înainte). Evident, într-o asemenea situaţie s-ar forma o structură tiofenică propriu-zisă. În privinţa vinil metil acetilenei din poziţia α se poate observa că aceasta ar putea fi ea însăşi o rezervă pentru formarea unei noi structuri tiofenice (după cuvenitele procese care au fost discutate mai înainte). În fine, discuţia noastră asupra compuşilor tiofenici de origine acetogeninică ar fi lipsită de partea ei cea mai importantă dacă nu am considera momentul metabolic de cea mai spectaculoasă importanţă, adică momentul în care cele două metabolisme autogeninice ternare (C,H,O şi C,H,S) se despart dintr-un element de metabolism mixt, cuaternar (C,H,O,H). Aceste situaţii sunt prezentate în figura 3. În figura 3 sunt prezentaţi doi compuşi tiofeno-furanici: compusul (XVIII)- produs de Artemisia ludovicana şi compusul (XIX) - produs de Santolina pianata, împreună cu posibilele lor căi de sinteză în acord cu cele discutate anterior. După cum se poate observa,

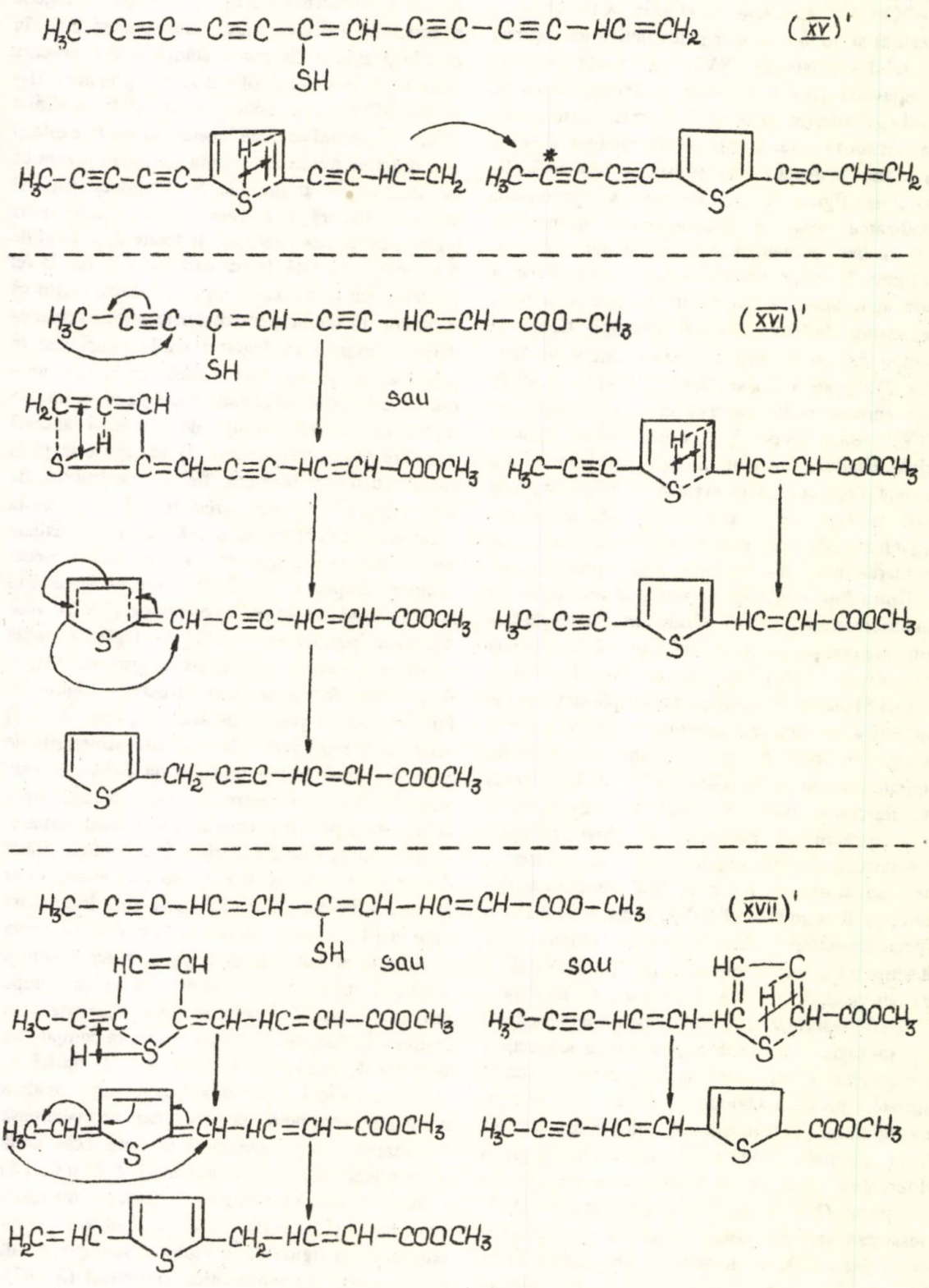


Fig. 2

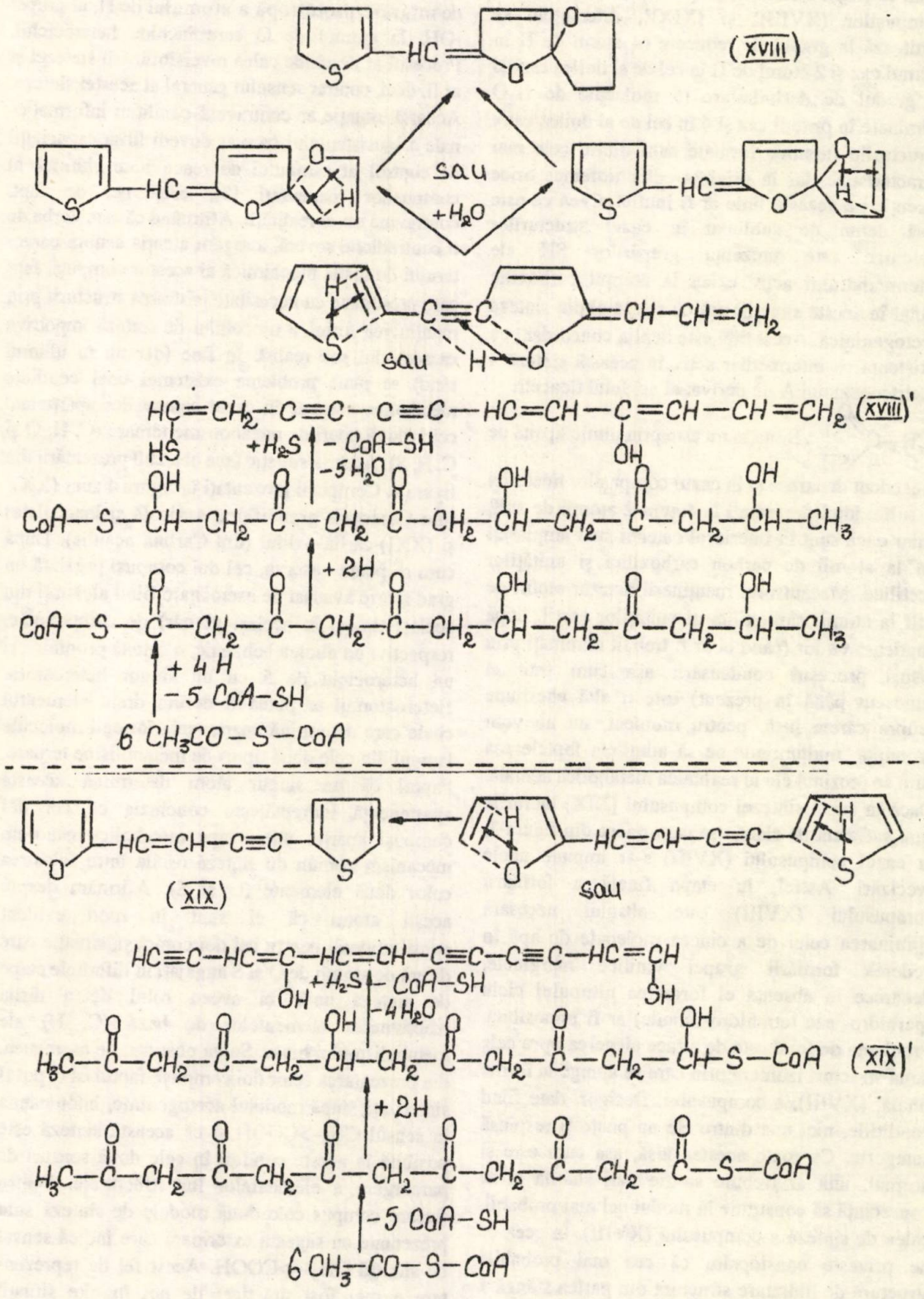
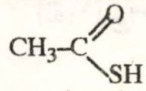

(XVIII)
sau
+H2O
sau
(XVIII)'
+H2S
- CoA-SH
-5H2O
+2H
+4H
-5 CoA-SH
6 CH3CO-S-CoA
(XIX)
sau
(XIX)'
+H2S
- CoA-SH
-4H2O
+2H
-5 CoA-SH
6 CH3-CO-S-CoA

Fig. 3

ambii compuşi îşi au originea în procesul acetogeninic al unei condensări hexaacetilice şi până la etapa ciclizării, respectiv, până la sinteza compuşilor (XVIII)' şi (XIX)', diferenţele se limitează la gradul de reducere (4 atomi de H în primul caz şi 2 atomi de H în cel de al doilea caz) şi la gradul de deshidratare (5 molecule de $H_2O$ eliminate în primul caz şi 4 în cel de al doilea caz). Structurile furanice formate sunt dintre cele mai caracteristice, iar în privinţa celor tiofenice orice discuţie pe această linie ar fi inutilă. Ceea ce este însă demn de subliniat în cazul structurilor tiofenice este prezenţa grupărilor SH ale intermediarului activ exact la atomul carboxilic (final în aceste situaţii) aşa cu reiese el din sinteza acetogeninică. Acest fapt este deplin concordant cu existenţa ca intermediar activ în această sinteză a acetilcoenzimei A un derivat al acidului tioacetic



. Situaţia nu este prin nimic lipsită de precedent deoarece şi în cazul compuşilor tioeterici şi sulfoxidici prezentaţi în figura 2 atomii de sulf, chiar dacă sunt în interiorul catenei sunt amplasaţi tot la atomii de carbon carboxilici şi unităţilor acetilice. Mecanismul menţinerii acestor atomi de sulf la atomii carboxilici ai unităţilor acetil, după condensarea lor (când ei ar fi trebuit eliminaţi prin însuşi procesul condensării aşa cum este el cunoscut până în prezent) este o altă chestiune asupra căreia însă, pentru moment, nu ne vom pronunţa, mulţumindu-ne să admitem faptele aşa cum se prezintă ele în realitatea metabolică actuală. Dacă în cazul sintezei compusului (XIX) lucrurile sunt suficient de clare, aşa cum reiese din figura 3, în cazul compusului (XVIII) s-ar impune unele precizări. Astfel, în etapa finală a formării compusului (XVIII) este absolut necesară eliminarea celei de a cincea molecule de apă în vederea formării grupei vinilice marginale, deoarece în absenţa ei formarea ultimului ciclu (perhidro- sau tetrahidro-furanic) ar fi imposibilă. Problema de fond este de a face alegerea între cele două structuri izomere prin care se ajunge la forma finală, (XVIII), a compusului. Desigur, date fiind condiţiile, nici una dintre ele nu poate fi respinsă categoric. Cu toate acestea însă, aşa cum este şi normal, una ar trebuie să fie mai stabilă şi în consecinţă să constituie în modul cel mai probabil, calea de sinteză a compusului (XVIII). În ceea ce ne priveşte considerăm că cea mai probabilă structură de hidratare structura din partea stângă a figurii 3, care conţine inelul furanic posesor de două legături duble exociclice. În privinţa celeilalte structuri, o considerăm cu mult mai puţin probabilă datorită faptului că ea conţine o grupare -OH (semiacetalică) prin care structura heterociclului se poate dezagrega cu multă uşurinţă printr-un proces de migrare prototropă a atomului de H, al grupei -OH, la atomul de O care închide heterociclul. Procesul ar deschide calea reversibilizării sintezei şi ar fi, deci, contrar sensului general al acestei sinteze. Această situaţie ar contraveni condiţiei informaţionale a biosistemului care ar dovedi lipsa capacităţii de control al câmpului de reactivitate chimică al compuşilor manevraţi [3], ceea ce, de fapt, contravine sever realităţii. Afirmând că este vorba de o contradicţie severă, atragem atenţia asupra caracterului de fosilă biochimică al acestor compuşi, fapt care presupune cu necesitate păstrarea structurii prin menţinerea fermă a modelului de sinteză împotriva caracterului său realist. În fine (dar nu în ultimul rând) se pune problema existenţei unei conduite metabolice comune în cazul compuşilor aparţinând celor două tipuri de metabolisme ternare (C, H, O şi C, H, S). Această situaţie face obiectul prezentării din figura 4. Compuşii prezentaţi în figura 4 sunt (XX)-(din Coreopsis grandiflora, saxicola şi lanceolata) şi (XXI)-carlin-oxidul (din Carlina acaulis). După cum se poate observa, cei doi compuşi prezintă un grad foarte avansat de asemănare fiind alcătuiţi din acelaşi tip (şi în acelaşi număr) de componente, respectiv: un nucleu benzenic, o catenă propinică şi un heterociclu de 5 cu un singur heteroatom. Heteroatomul ar putea fi definit drept elementul cheie care determină apartenenţa întregii molecule la unul din cele două tipuri de metabolisme ternare. Faptul că un singur atom determină această apartenenţă îndreptăţeşte concluzia că cei doi compuşi aparţin unei etape metabolice când un mecanism comun de sinteză oscila între folosirea celor două elemente (O şi S). Afirmăm despre aceşti atomi că ei sunt în mod evident constituţionali pentru cei doi compuşi, situaţie care diferă de atomii de O şi S angajaţi în diferitele etape de sinteză unde ei aveau rolul de a dirija reactivitatea elementelor de bază (C, H) ale metabolismului binar. Se va observa, de asemenea, din prezentarea celor doi compuşi, faptul că ei pot fi sintetizaţi, după modelul acetogeninic, întotdeauna în sensul $CH_3$->COOH şi că această sinteză este posibilă în aceste condiţii în cele două sensuri de parcurgere a elementelor lor structurale. Pentru fiecare compus cele două modele de sinteză sunt prezentate cu săgeata exterioară care indică sensul de sinteză $CH_3$—>COOH. Acest fel de reprezentare a mai fost practicat de noi în alte situaţii similare [4]. În ambele situaţii ultimul proces al sintezei (ultimul din punct de vedere al sintezei acetogeninice) rămâne procesul decarboxilării. Să

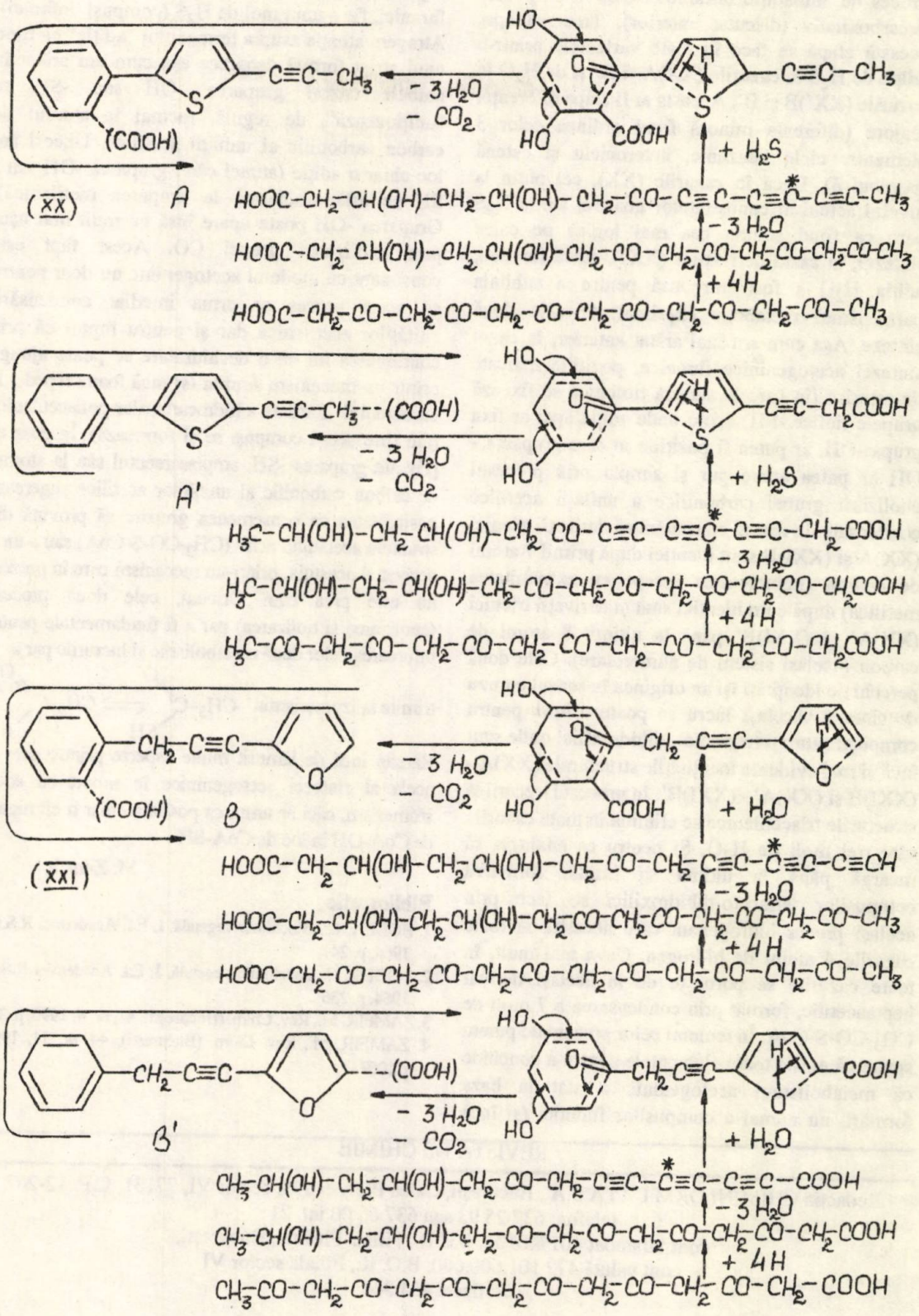
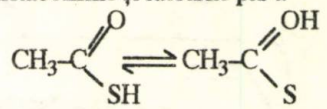


Fig. 4

se observe, de asemenea, că ultimul proces (din schemă), prin care se atinge structura finală este în toate cele 4 variante un proces deshidratant + un proces de autoadiţie intramoleculară + un proces decarboxilativ (discutat anterior). Trecerea spre această etapă se face în toate variantele printr-o adiţie de $H_2S$ în cazurile (XX)A şi A' şi de $H_2O$ în cazurile (XXI)B şi B'. Aceasta ar fi etapa diferenţei majore (diferenţa minoră fiind ordinea celor 3 elemente: ciclu benzenic, heterociclu şi catenă propionică). Dacă în cazurile (XX), cel puţin la nivelul actual al cunoştinţelor noastre, adiţia $H_2S$ pare ca fiind soluţia cea mai logică pe calea sintezei, în cazul derivaţilor (XXI), adică furanici, adiţia $H_2O$ a fost introdusă pentru a sublinia paralelismul metabolic exprimat de cele două sinteze. Aşa cum am mai arătat anterior, în cazul sintezei acetogeninice furanice, poziţiile marcate de asterisc (în care la sinteza tiofenică se fixează grupele tiolice -SH) acolo unde adiţia apei ar fixa grupa -OH, ar putea fi poziţiile în care gruparea -OH ar putea apare pur şi simplu prin procesul enolizării grupei carbonilice a unităţii acetilice condensate. În rest să constatăm că derivaţii trienici (XX)A şi (XXI)B sunt identici după primii 7 atomi de carbon (numerotarea începe cu extremitatea metilică) după cum identici sunt şi derivaţii trienici (XX)A' şi (XXI)B' până la ultimii 8 atomi de carbon (acelaşi sistem de numerotare). Cele două perechi de identităţi îşi au originea în sensul comun de sinteză. Acelaşi lucru se poate afirma pentru compuşii saturaţi tetraceto - dihidroxilici unde sunt încă şi mai evidente identităţile structurale (XX)A - (XXI)B şi (XX)A' - (XXI)B'. În procesul trecerii la structurile triacetilenice se elimină în toate cazurile câte trei moli de $H_2O$. Şi pentru ca analogia să meargă până la ultima sa limită, formarea compuşilor tetraceto-dihidroxilici se face prin acelaşi proces hidrogenant care necesită în toate cazurile 4 atomi de hidrogen. Ceva mai mult, în toate cazurile se porneşte de la acelaşi derivat heptaacetilic, format prin condensarea a 7 moli de $CH_3$-CO-S-CoA. În temeiul celor prezentate putem spune că există toate elementele pentru a conchide că metabolismul acetogeninic a stat la baza formării nu numai a compuşilor furanici (şi încă într-o foarte mare varietate) dar şi a celor tiofenici printr-un mecanism comun care, în linii mari, presupune două adiţii succesive la două legături triple consecutive, fie a unui mol de $H_2O$ (compuşi furanici, fie a unui mol de $H_2S$ (compuşi tiofenici). Atragem atenţia asupra termenului "adiţie" ca fiind unul strict formal deoarece aşa cum am arătat în ambele cazuri gruparea -OH sau -SH se "adiţionează", de regulă, tocmai la atomul de carbon carbonilic al unităţii acetilice. Uneori are loc chiar o adiţie (atunci când gruparea -OH sau -SH se află amplasată la gruparea metilenică). Gruparea -OH poate apare însă cu mult mai uşor prin enolizarea grupei CO. Acest fapt este consonant cu modelul acetogeninic nu doar pentru că acest proces ar urma imediat condensării unităţilor acetilenice dar şi pentru faptul că prin continuarea lui cu o deshidratare se poate ajunge printr-un mecanism simplu (şi încă foarte repede) la un model de formare a hidrocarburilor poliacetilenice (din care aceşti compuşi se şi formează). În ceea ce priveşte gruparea -SH, amplasamentul său la atomul de carbon carbonilic al unităţilor acetilice sugerează posibilitatea ca o asemenea grupare să provină din structura acetatului activ ($CH_3$-CO-S-CoA) sau a unui derivat al acestuia, printr-un mecanism care în prezent nu este prea clar. Oricum, cele două procese (enolizarea şi tiolizarea) par a fi fundamentale pentru bifurcarea celor două metabolisme şi lucrurile par a trimite la izomerismul



Rămân încă de lămurit multe aspecte printre care şi acela al sintezei acetogeninice în raport cu acest izomerism, căci ar urma ca posibilă chiar o eliminare de CoA-OH în loc de CoA-SH-.

M. Zamfir

**Bibliografie**


1. BODEA, C., Biochimie vegetală, I, Ed. Academiei R.S.R., 1964, p. 241
2. BODEA, C., Biochimie vegetală, I, Ed. Academiei R.S.R, 1964, p. 236
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 4, 1990, p. 394
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 11, 1993, p.1007



REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

**Institutul de Tehnologie Chimică**
**ITEC – Brazi**

organizează simpozionul:

# "30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC - BRAZI"

*28-29 noiembrie 1996, Ploiești**

în două secțiuni:

1. Petrochimie și chimie organică fină (Procese de prelucrare a hidrocarburilor; metode de analiză)

2. Poliolefine (sinteză; prelucrare; amestecuri și compozite; stabilizare; metode de analiză)

Relații se pot obține la :

*ing. Elena Moldovan*

**Institutul de Tehnologie Chimică**
**ITEC – Brazi**
**Cod 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* Din motive organizatorice, data acestei manifestări științifice s-a amânat, față de anunțurile apărute în *Revista de Chimie* nr. 4 și nr. 6/1996 și *Materiale Plastice* nr. 1/1996.

**Chemical Technology Institute**
**ITEC – Brazi**

organizes the following symposium:

# "30 YEARS OF RESEARCH TO ITEC - BRAZI"

*November 28-29, 1996, Ploiești**

in two sections:

1. Petrochemistry and fine organic chemistry (Hydrocarbon processing; analysis methods)

2. Poliolefines (synthesis; processing, blends and composites; stabilisation; analysis methods)

Please contact:

*eng. Elena Moldovan*

**Chemical Technology Institute**
**ITEC – Brazi**
**Code 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* For organization reasons beyond our control this event has been postponed, as compared to the previous announcements in our *Revista de Chimie* issues No 4 și and 6/1996 and *Materiale Plastice* No 1/1996.

# S. C. PECO Neamţ S.A.

Bd. Decebal nr.28, Piatra Neamţ cod 5600 Jud. Neamţ - ROMÂNIA

Tel.: 40(0)33 / 215760* , 213669 Desfacere Fax:033 / 215760


## Societatea Comercială "PECO" NEAMŢ S.A.

➢ *Comercializează* **prin reţeaua de staţii "PECO"**

- benzine auto
- motorine
- uleiuri minerale

**de cea mai bună calitate certificată de laboratoarele proprii**

➢ *Desface* **prin magazinele din staţiile PECO**

- piese şi accesorii auto
- anvelope auto
- cosmetice auto, răcoritoare etc

**din producţia internă şi din import**

➢ *Asigură* **prin ateliere "Service" din staţiile "PECO"**
**P. Neamţ, Roman, Tg. Neamţ şi Bicaz**

- schimbul uleiului la motor şi cutia de viteze
- intervenţii rapide la autoturisme

**PECO Neamţ**
**CEA MAI BUNĂ ALEGERE**

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

# PETROBRAZI S.A.

**Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ**
**fondat 1934**

## Produce şi livrează

### PRODUSE DE RAFINĂRIE

- ⇨Toate tipurile de benzină
- ⇨Motorină
- ⇨Combustibili de focare

### PRODUSE PETROCHIMICE

- ⇨Fenol şi acetonă
- ⇨Anhidridă ftalică şi maleică
- ⇨Dimetiltereftalat
- ⇨Produse etoxilate
- ⇨Lichid de răcire
- ⇨Clorura de colină

**Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională.**

**ADRESA NOASTRA: 2011 - Brazi - Prahova**
**Tel: +40 - (0)44 - 110452, 143121**
**Telex: 19343 petrob r**
**Fax: +40 - (0)44 - 110452, 110380**

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.
BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

# ELEGANTĂ, CONFORT, RAFINAMENT LA CELE MAI MICI PRETURI

## PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR :

| | | |
|---|---|---|
| FERUGINOL | 545 | Soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare |
| DECALUX P | 479 | Decapant pastă pentru pelicule vechi |
| TOP DECANOL D | 279 | Decapant lichid pentru pelicule vechi |
| MAGNACHIT | 6755 | Chituri poliesterice |
| ULTRACHIT | 6756 | Chituri poliesterice |
| REPOXAD | 3207 | Chituri epoxidice anticorozive |
| NITROCHIT | 2247 | Chit nitrocelulozic |
| GRUANT | | Grunduri anticorozive |
| EXTRACOREC | 2110 | Grunduri cu uscare rapidă |
| GUDROPOL | 3208 | Grund anticoroziv epoxi-poliamidic |
| EMAUR | 5001 | Emailuri auto |
| EMALSOLV | 5065 | Diluant pentru emailuri auto |
| AUTOVOPANT | 1205 | Mastic anticoroziv și antifonic |
| CARBUROL | 2790 | Soluție pentru curățirea carburatoarelor |
| RADIPOL | 30, 40 | Lichid antigel |
| CLARVIZOL | | Lichid pentru curățat parbrize |
| POLUXIL | 611 | Lichid pentru lustruit |
| SOLODERM | | Pastă pentru spălarea mâinilor |
| TURBOSOLV | | Lichid pentru spălarea motorului |
| ANTICOREC | 5162 | Grund anticoroziv |
| ECOR G | 4332 | Grund vinilic cu uscare rapidă pentru retuș |
| ECOR V | 4055 | Vopsea intermediară anticorozivă cu uscare rapidă |
| ECOCRIL G | 4300 | Grund acrilic anticoroziv pentru suprafețe metalice |
| REPOXAD M | 3027 | Chit epoxi cu aderență excelentă |
| SILVERPOL E | 4315 | Emailuri strat bază cu efect metalizat |
| DURALCHID E | 5800 | Emailuri opace sau metalizate și componente |

### EMAILURI PENTRU RETUȘ

| | | |
|---|---|---|
| EMA SPRAY | | Sprayuri retuș |
| ARGINPOL SPRAY | | Email argintiu pentru genți |
| ROTACRIL SPRAY | | Emailuri cu aspect metalic pentru repere auto |
| LUXACRIL | 4300 | Emailuri acrilice opace |
| METACRIL | 4350 | Emailuri acrilice metalizate |
| ACRILAC | 4305 | Lac acrilic |

## PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

| | | |
|---|---|---|
| CERADEZIN | | Adeziv pentru gresie, faianță |
| TAPEFIX | | Adeziv pentru tapet |
| VINAROM | 8206 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior |
| POLILUX | 8205 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior |
| PALUX | 6209 | Lac lucios pentru parchet |
| SUPERPALUX | 6219 | Lac lucios și mat pentru parchet și lemn |
| ALSATIL | 5072 | Emailuri pentru lemn și metal |
| PROXILIN | 1 și 2 | Grunduri anticarie și antifungii |
| IGNISTOP V | 9906 | Vopsele intumescente |
| IGNISTOP ACVA V | 8905 | (protecție antifoc) |
| PROXILAC L | 5047 | Lac alchidic pentru protecție interioară și exterioară |
| POLIMAT E | 5056 | Email cu aspect satinat |
| COPERTAN E | 5073 | Email pentru protecția tablei acoperișului |

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

**UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU**

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

***Produce:***

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

# DIN PĂRŢI ÎNTREGUL

Jasco®

## LC 900 Sisteme HPLC Modulare

- *Aparate cu programare individuală, adaptabile şi sistemelor altor producători*
- *Sisteme de livrare a solventului izocratice, cu gradient de mică-mare presiune, şi în variantă biocompatibilă (PEEK)*
- *Control al ventilelor şi a altor accesorii*
- *Gamă largă de detectori*
- *Sisteme sensibile şi stabile optic înregistrare rapidă a spectrului*
- *Module potrivite şi pentru micro HPLC, SFE/SFC*
- *Software sub Windows*
- *Spaţiu minim, operare uşoară*
- *Certificare ISO 9001*
- *Preţuri convenabile*

Pompe analitice (1 µl–10 ml/min) şi semipreparative (1 µl–20 ml/min, 1 µl–50 ml/min)

Autosamplere 50, 100 probe, diluare, derivatizare

Detectori UV/VIS, şir de diode, fluorescenţă, indice de refracţie, electrochimic, chiral

Sisteme de ventile, degazoare, termostate de coloane


***Producător:***
**Jasco International Ltd.**
Sennin-eho 2-home,
Hachioji Tokyo, 193 Japan

***Reprezentant:***
**ABL&E Instruments and Accessories**
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475

E 1446
FF
8 000000 184610

CHIMINFORM DATA S.A.

August 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (8) - 1996
ISSN 0034 - 7752

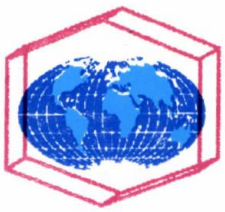
MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR

# REVISTA DE CHIMIE

8 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949



# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

**UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU**

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

## *Produce:*

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGI

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

august 1996
vol. 47, pag. 715 - 790
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (8) 715 - 790 (1996)
ISSN 0034-7752

8

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

| | | |
|---|---|---|
| ECATERINA OPREA şi C. ANDREI | 719-724 | Efectul antioxidant al vitaminelor |
| V. DINOIU, D. FLORESCU şi CHIRIACA STĂNESCU | 725-728 | Sinteza şi evaluarea performanţelor unor disulfuri ale acizilor dialchilditiofosforici ca potenţiali aditivi antioxidanţi, antiuzură şi extremă presiune |
| DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL, P. ROŞCA şi V. MATEI | 729-734 | Influenţa unor adaosuri asupra distribuţiei produselor de reacţie şi a depunerilor de cocs la piroliza unor benzine |
| MIHAELA UNGUREANU şi SIMONA URSACHE | 735-738 | Obţinerea dimetilsebacatului printr-un procedeu electrochimic |
| FLORENTINA AVRAMESCU | 739-742 | Activitatea catalizatorului $P_2O_5$-$SiO_2$ în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. V. |
| A. SZEP şi G. MIHĂILĂ | 743-749 | Cercetări privind obţinerea concomitentă a clorurii de amoniu şi a carbonatului acid de sodiu |
| MARIA C. ILIUŢĂ şi ORTANSA M. LANDAUER | 750-757 | Echilibrul lichid-vapori în sisteme electrolitice. II. Calculul echilibrului lichid-vapori |
| D. CAŞCAVAL, C. ONISCU, R.Z.TUDOSE şi ADINA DUMITRAŞCU | 758-763 | Studiul separării compuşilor organici prin extracţie reactivă. III. Stabilirea corelaţiei între coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în fază apoasă şi parametrii procesului |
| C. SÂRBU | 764-769 | Determinarea potenţiometrică a clorurii din apele minerale folosind metoda adaosului standard |
| E. ROMAN, CRISTINA CIMPOERU, M.V.POPA şi C. CRĂCIUN | 770-772 | Noi inhibitori pentru combaterea coroziunii în apa de zăcământ în prezenţa $CO_2$ |
| I. BUCUR, GEORGETA MATZA, Ş. IVĂŞCAN, L.G.GAVRILĂ şi DANIELA GAVRILĂ | 773-777 | Unele consideraţii privind rezistenţa la coroziune a oţelului austenitic W1.4435.2 în instalaţiile industriale de fabricare a ureei. Determinarea vitezei de coroziune prin metode ultrasonice |
| Ş. DOGARU | 779-780 | Se apropie momentul intrării în vigoare a Convenţiei privind interzicerea armelor chimice |
| A. DICULESCU | | România la preşedenţia comisiei pregătitoare a Organizaţiei pentru Interzicerea Armelor Chimice |

• Anunţuri 757, 769, 778 • Biotehnologie 781 • Cronică 790 • Recenzii 724 •

# CONTENTS


ECATERINA OPREA, C. ANDREI
Vitamins Antioxidant Effect 719

V. DINOIU, D. FLORESCU, CHIRIACA STĂNESCU
Synthesis and Performances Evaluation for Some Dialkylphosphorodithionic Disulphides as Potential Antioxidant, Antiwear and EP Additives 725

DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL, P. ROȘCA, V. MATEI
The Influence of Some Additives upon the Reaction Products Distribution as Well as upon the Coke Settling during Some Benzines Pyrolysis 729

MIHAELA UNGUREANU, SIMONA URSACHE
Dimethylsebacate Production by an Electrochemical Procedure 735

FLORENTINA AVRAMESCU
$P_2O_5$-$SiO_2$ Catalyst Activity in the 4,4'-Dimethyl-1,3-Metadioxane Decomposition Reaction to Isoprene 739

A. SZEP, G. MIHĂILĂ
Research on Simultaneous Production of Ammonium Chloride and Acid Sodium Carbonate 743

MARIA C. ILIUȚĂ, ORTANSA M. LANDAUER
Liquid-Vapour Equilibrium in Electrolytic Systems. II. Liquid-Vapour Equilibrium Calculation 750

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, R.Z. TUDOSE, ADINA DUMITRAȘCU
A Study on Organic Compounds Separation by Reactive Extraction. III. The Correlation between the Individual Mass Transfer Coefficient of the Penicillin G in Aqueous Phase and the Process Parameters 758

C. SÂRBU
Potentiometric Determination of the Chloride in the Mineral Waters Using the Standard Addition Method 764

E. ROMAN, CRISTINA CIMPOERU, M.V.POPA, C. CRĂCIUN
New Inhibitors in the Formation Water, in the Presence of $CO_2$ 770

I. BUCUR, GEORGETA MATZA, Ș. IVĂȘCAN, L.G.GAVRILĂ, DANIELA GAVRILĂ
Some Consideration on Corrosion Resistance of the W1.4435,2 Austenitic Steel in the Commercial Urea Plants. Corrosion Rate Measurements by Ultyrasound Method 773

Ș. DOGARU
The Moment the Convention on Chemical Weapons Banning is Coming into Force Gets Nearer 779

A. DICULESCU
Romania Holds the Chair at the Preparing Commission of the Chemical Weapons Banning Organization 779



**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**


# SOMMAIRE


ECATERINA OPREA, C. ANDREI
Effet Antioxidant des vitamines 719

V. DINOIU, D. FLORESCU, CHIRIACA STĂNESCU
Synthèse et évaluation des performances des quelques disulfures des acides dialkyldithiophosphoniques comme additifs antioxidants, antiusure et d'extréme pression 725

DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL, P. ROȘCA, V. MATEI
Influence des additifs sur la distribution des produits de réaction et des sédiments de coke pendant la pyrolise des benzines 729

MIHAELA UNGUREANU, SIMONA URSACHE
Obtention du diméthylsebacate par un procédé électrochimique 735

FLORENTINA AVRAMESCU
Activité du cathalysateur $P_2O_5$-$SiO_2$ ($P_2O_5/SiO_2$=0,5) dans la réaction de décomposition du 4,4'-diméthyl-1,3-metadioxane jusqu'à isoprène. V. 739

A. SZEP, G. MIHĂILĂ
Étude concernant l'obtention concomitante du chlorure d'ammonium et du carbonate acide de sodium 743

MARIA C. ILIUȚĂ, ORTANSA M.LANDAUER
Équilibre liquide-vapeurs dans le systèmes électrolitiques. II. Calcul d'équilibre liquide-vapeurs 750

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, R.Z. TUDOSE, ADINA DUMITRAȘCU
Étude de la séparation des composés organiques par l'extraction reactive. III. Détermination de la corrélation entre le coefficient individuel de transfert de masse de la péniciline G dans phase aqueuse et les parametres du processus 758

C. SÂRBU
Détermination potentiometrique du chlorure des eaux mineraux en utilisant la méthode de l'additif standard 764

E. ROMAN, CRISTINA CIMPOERU, M.V.POPA, C. CRĂCIUN
Nouveaux inhibiteurs pour combattre la corrosion dans les eaux de gisement en presence du $CO_2$ 770

I. BUCUR, GEORGETA MATZA, Ș. IVĂȘCAN, L.G.GAVRILĂ, DANIELA GAVRILĂ
Considérations concernant la résistance à la corrosion d'acier austénitique W1.4435.2 dans les installations industrielles de fabrication de l'urée. Détermination de la vitesse de corrosion par la methode ultrasonique 773

Ș. DOGARU
Le moment du l'entrée en vigueur de la Convention sur l'Interdiction des Armes Chimiques 779

A. DICULESCU
Roumanie à la Presidence de la Commission Preparatoire de l'Organization sur l'Interdiction des Armes Chimiques 779

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

ECATERINA OPREA, C. ANDREI
Antioxydanseffekt von Vitaminen 719

V. DINOIU, D. FLORESCU, CHIRIACA STĂNESCU
Synthese und Auswertung der Leistungen mancher Disulfide der dialkyldithiophosphorischen Säuren als potentielle Zusatzstoffe gegen Oxydation, Verschleiss und Höchstdruck 725

DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL, P. ROȘCA, V. MATEI
Einfluss mancher Zusätze auf die Verteilung der Reaktionsprodukte und Koksablagerungen bei der Pyrolyse von Benzinen 729

MIHAELA UNGUREANU, SIMONA URSACHE
Gewinnung von Dimethylsebakat in einem elektrochemischen Verfahren 735

FLORENTINA AVRAMESCU
Tätigkeit des Katalysators $P_2O_5$-$SiO_2$($P_2O_5$/$SiO_2$=0,5) in der Zersetzungsreaktion von 4,4'-Dimethyl-1,3-metadioxan beim Isopren. V 739

A. SZEP, G. MIHĂILĂ
Untersuchungen zur gleichzeitigen Gewinnung von Ammoniumchlorid und saurem Natriumkarbonat 743

MARIA C. ILIUȚĂ, ORTANSA M. LANDAUER
Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht in elektrolytischen Systemen. II. Berechnung des Gleichgewichts Flüssigkeit-Dampf 750

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, R.Z. TUDOSE, ADINA DUMITRAȘCU
Studie zur Auftrennung von organischen Verbindungen durch reaktive Extraktion. III. Festlegung der Korrelation zwischen dem individuellen Massenübergangskoeffizient des G-Penicillins wässriger Phase und den Prozessparametern 758

C. SÂRBU
Potentiometrische Bestimmung von Chlorid der Sodawässer unter Anwendung der Methode des Standardzusatzes 764

E. ROMAN, CRISTINA CIMPOERU, M.V.POPA, C. CRĂCIUN
Neue Inhibitoren zwecks Entgegenwirkung der Korrosion in $CO_2$-haltigem Lagerstättenwasser 780

I. BUCUR, GEORGETA MATZA, Ş. IVĂŞCAN, L.G.GAVRILĂ, DANIELA GAVRILĂ
Einige Betrachtungen zur Korrossionsbeständigkeit des austenitischen Stahls W 1.4435.2 in den industriellen Anlagen zur Herstellung von Harnstoff. Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels Ultraschallmethoden 783

Ş. DOGARU
Es naht sich der Zeitpunkt der Inkrafttretung des Abkommens über das Verbot der chemischen Waffen 793
A. DICULESCU
Rumänien an der Präsidentschaft des vorbereitenden Ausschusses der Organisation für das Verbot der chemischen Waffen

**Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

ЭКАТЕРИНА ОПРЕА, К. АНДРЕЙ
Противощкислительный эффект витаминов 719

В. ДИНОЮ, Д. ФЛОРЕСКУ, КИРИАКА СТЭНЕСКУ
Синтез и определение качества дисульфидов диалкилдитиофосфорных кислот как потенциальные противоокислительные, противоизносные аддитивы кроевого давления 725

ДАНИЕЛА АПОСТОЛ, Д. МАНДАЛОПОЛ, П. РОШКА, В. МАТЕЙ
Влияние примесей на распределении реакционных продуктов и коксовых осадок на пиролизе некоторых бензинов 729

МИХАЭЛА УНГУРЕАНУ, СИМОНА УРСАКЕ
Получение диметилсебаката - электрохимический способ 735

ФЛОРЕНТИНА АВРАМЕСКУ
Активность катализатора $P_2O_5$-$SiO_2$ ($P_2O_5/SiO_2$=0,5) на расщеплении 4,4-диметил-1,3-метадиоксана в изопрене. V. 739

А. ЗЕП, Г. МИХЭИЛЭ
Исследования относительно одновременного получения хлорида аммония и кислого натрия 743

МАРИЯ ИЛИУЦЭ, ОРТАНСА М. ЛАНДАУЭР
Равновесие жидкость-пары в электролитических системах.-II. Расчёт равновесия жидкость-пары 750

Д. КАЩКАВАЛ, К. ОНИСКУ, П.З. ТУДОСЕ, АДИНА ДУМИТРАШКУ
Исследование отделения органических соединений путём реактивной экстракции.
III. Определение соотношения между индивидуальным коэффициентом переноса массы пенициллина "G" в водной фазе и параметры процесса 758

К. СЫРБУ
Потенциометрическое определение хлорида из минеральной воды с помощью стандартной добавки 764

Е. РОМАН, КРИСТИНА ЧИМПОЭРУ, М. ПОПА, К. КРЭЧЮН
Новые ингибиторы для борьбы против коррозии в воде месторождения, в присутствии $CO_2$ 780

И. ЬУКУР, ДЖЕОРДЖЕТА МАЗА, С. ИВЭШКАН, Л. ГАВРИЛЭ, ДАНИЭЛА ГАВРИЛЭ
Коррозионная стойкость аустенитной стали W 1.4435.2 в промышленных установках для изготовления мочевины. Определение коррозионной скорости путём ультраакустических методов 783

Ш. ДОГАРУ
Приближается момент входа в действии Договора по воспрещении химического оружия 793
А. ДИКУЛЕСКУ
Румыния у председательства подготовительной Комисии Организации по воспрещения химического оружия

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

ECATERINA OPREA
CONSTANTIN ANDREI

# Efectul antioxidant al vitaminelor

C.Z.: 576.16

*Antioxidants are substances capable of retarding or inhibiting the system oxidation processes with atmospheric oxygen. Antioxidants are usually used in stabilization of polymers, petroleum products, food, cosmetics and pharmaceutical products. Some vitamins exhibit antioxidant activity in metabolic processes. This observation made possible the attempt of extending their use instead of usual antioxidants. Antioxidative protection with vitamins, which are natural substances, eliminates the problems related to the toxicity of classic synthetic antioxidants. This paper is a review of the latest research concerning vitamins as antioxidants.*

Utilizarea antioxidanţilor în diverse domenii de activitate a apărut ca o necesitate a păstrării îndelungate a unor produse realizate cu grăsimi. Existenţa dublelor legături în catena acestor esteri favorizează autooxidarea cu oxigen atmosferic. În plus, prezenţa unor impurităţi metalice catalizează procesul oxidativ, ducând la degradarea grăsimilor.

Degradarea oxidativă în prezenţa oxigenului din aer afectează stabilitatea multor produse: uleiuri alimentare, produse alimentare care conţin grăsimi, materiale plastice, lubrifianţi, produse din cauciuc, produse cosmetice şi farmaceutice. Deşi produsele afectate au structuri diferite, procesul oxidativ urmează acelaşi mecanism exprimat prin reacţiile generale [1-3]:

1. Reacţii de iniţiere: formarea radicalilor: $RO^{\cdot}_2$, $RO^{\cdot}$ şi $R^{\cdot}$
2. Reacţii de propagare: $RO^{\cdot}_2 + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO^{\cdot}_2$$

$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

3. Reacţii de terminare: $2RO^{\cdot}_2 \rightarrow$ produşi neradicalici.

Energia de activare a reacţiei de iniţiere cu formarea hidroperoxidului primar poate fi furnizată termic sau fotochimic. Prin descompunerea hidroperoxidului se formează radicalii care iniţiază reacţii în lanţ.

Propagarea reacţiei duce la formarea unui număr mare de produşi datorită reacţiilor de izomerizare, ciclizare şi scindare care au loc.

Reacţia de terminare are loc între două specii radicalice ducând la formarea produşilor finali neradicalici.

Antioxidanţii intervin în reacţia de propagare prin cedarea unui atom de hidrogen către radicalii peroxi menţinând foarte scăzută concentraţia acestora în sistem.

Prin cedarea atomului de hidrogen, antioxidantul se transformă într-o specie radicalică incapabilă de iniţierea de noi reacţii. Eficienţa unui antioxidant depinde de stabilitatea acestui radical nou format sau de prezenţa în sistem a unei alte substanţe care să stabilizeze radicalul antioxidantului.

Un antioxidant eficient, pe lângă proprietatea de întrerupere sau întârziere a procesului oxidativ, mai trebuie să îndeplinească şi alte cerinţe generale [4]:

- să fie compatibil cu substratul, fie prin dizolvare în el, fie prin dispersie bună;

Ing. ECATERINA OPREA şi dr.ing.CONSTANTIN ANDREI Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi

- să fie eficace în concentrații mici, permițând utilizarea sa în cantități care să nu afecteze semnificativ compoziția și proprietățile substratului;
- să nu modifice catracteristicile substratului;
- să nu fie toxic pe cât posibil;
- să poată fi mânuit ușor și în siguranță;
- să fie ieftin.

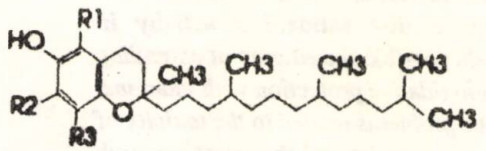
În afara acestor cerințe generale pentru fiecare domeniu de utilizare pot apărea cerințe specifice, foarte importantă fiind toxicitatea antioxidanților.

Deoarece substanțele susceptibile de a fi oxidate sunt în majoritate alimentare, s-a dezvoltat cu prioritate utilizarea unor antioxidanți netoxici, compatibili cu organismul uman.

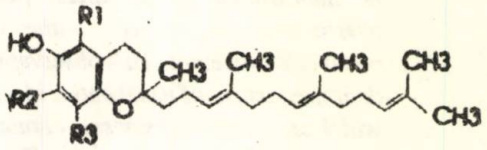
Bazându-se pe observațiile biochimiștilor, care au evidențiat rolul de antioxidant al vitaminei E în metabolismul celular, chimiștii au extins aria cercetărilor asupra caracterului antioxidant al vitaminei E în alte domenii, în principal, alimentar, cosmetic, farmaceutic și al polimerilor.

**Vitamina E**

Sub denumirea de vitamina E este cunoscut un amestec format din opt substanțe, patru tocoferoli cu formula (I) unde $R_1$=$CH_3$, $CH_3$, H, H; $R_2$ = $CH_3$, H, $CH_3$, H și $R_3$ = $CH_3$ și patru tocotrienoli cu formula (II) unde $R_1$ = $CH_3$, $CH_3$, H, H; $R_2$ = $CH_3$, H, $CH_3$, H și $R_3$ = $CH_3$.




( I )




( II )

Toți componenții sunt derivați ai cromanului și sunt identificați cu titulatura α, β, γ și δ - tocoferoli, respectiv tocotrienol.

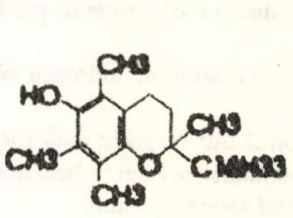
Studierea din punct de vedere biologic a activității fiecăruia dintre componenți a demonstrat că, deși sunt asemănători din punct de vedere structural, cel mai mare potențial biologic îl are α-tocoferolul, datorită nucleului aromatic complet metilat și catenei laterale saturate [5].

Datorită acestui potențial biologic și a predominanței sale în țesuturile animale, termenul de α-tocoferol este des întrebuințat ca sinonim pentru vitamina E.

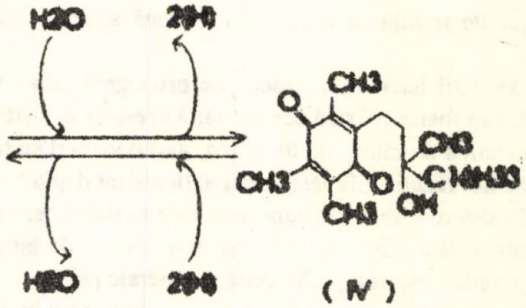
Proprietățile de antioxidant ale vitaminei E sunt în general atribuite următoarelor trei caracteristici particulare ale radicalului α-tocoferoxil, evidențiate prin studiul realizat asupra reacției dintre peroxidul de benzoil și α-tocoferol [6]:
- nu reacționează cu oxigenul molecular;
- reacționează lent în reacțiile de transfer de lanț;
- dispare foarte lent într-o reacție bimoleculară cu el însuși.

În plus, gruparea OH din molecula α-tocoferolului este mai ușor accesibilă datorită prezenței în pozițiile orto, în raport cu ea, a grupărilor metil, iar energia de stabilizare a radicalului este aproximativ egală cu cea a altor antioxidanți fenolici de sinteză.

Stabilitatea radicalului tocoferoxil poate fi explicată și prin realizarea unui sistem redox între tocoferol (III) și tocoferilchinona (IV), stabilă [5]:

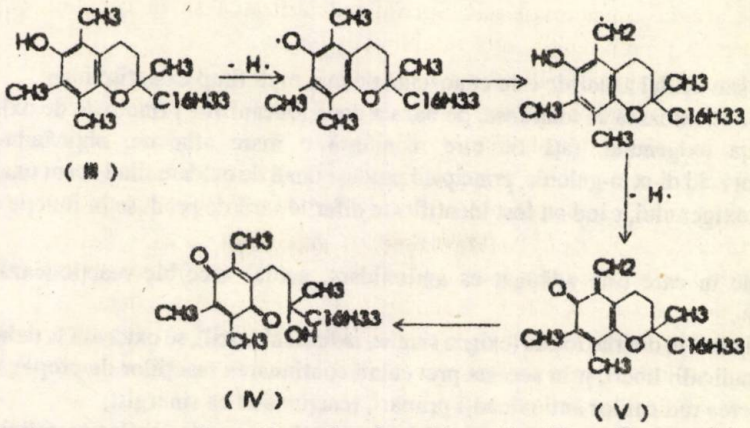



( III )




( IV )

Un alt mecanism de oxidare a vitaminei E, prin care poate fi explicat caracterul său antioxidant, presupune cedarea succesivă a doi atomi de hidrogen cu formarea metiltocoferilchinonei (V) instabile care trece în α-tocoferilchinonă ca produs principal [7]:



( III )



( IV )

( V )

α-Tocoferilchinona nu este singurul produs de oxidare identificat. S-au mai izolat în funcție de condițiile de reacție dimerul α-tocoferolului [8] și 5-formil-γ-tocoferol-3-en [9].

Luând în considerație capacitatea sa de antioxidant neenzimatic, liposolubil și necesitățile industriei alimentare de conservare a grăsimilor și alimentelor preparate cu grăsimi, vitamina E este utilizată pe scară largă în aceste tipuri de produse. Un avantaj îl constituie faptul că vitamina E este un compus natural, netoxic, care nu impune restricții de utilizare din punct de vedere toxicologic [5].

Este menționată utilizarea vitaminei E ca adaos la uleiurile rafinate, în untură, în uleiurile pentru prăjit [5]. Vitamina E este eficientă și în minimizarea formării colesterolui și a produșilor săi de oxidare, problemă importantă a a dietei moderne [10].

Existența vitaminelor susceptibile de a fi oxidate, A, D, $B_1$ și C, impune utilizarea antioxidanților pentru menținerea valorii nutriționale a alimentelor. S-a demonstrat că, în special vitaminele liposolubile A, D și provitamina A (β-carotenul) pot fi protejate cu antioxidanți [5, 11].

De asemenea, produsele congelate din carne de porc își mențin prospețimea un timp mai îndelungat dacă li se adaugă cantități suplimentare de γ-tocoferol. Animalele hrănite cu orz sau ovăz, despre care se cunoaște că sunt surse naturale de vitamina E, dau o carne care își păstrează calitățile organoleptice o perioadă de timp mai lungă [5]. Același efect îl are utilizarea tocoferolilor la pește și produse din pește [5].

Pe lângă această utilizare inițială în industria alimentară, vitamina E și-a găsit noi domenii de aplicare odată cu creșterea posibilității de sinteză prin înlocuirea fitolului și izofitolului din surse naturale cu produși de sinteză [12].

Industria polimerilor și a materialelor plastice a căutat să beneficieze și ea de capacitatea de antioxidant a vitaminei E. Scopul principal l-a constituit realizarea unor ambalaje polimerice pentru produse alimentare, care să nu mai pună problema toxicității aditivilor din polimeri care pot migra cu ușurință în alimente.

Au fost studiați diverși polimeri, urmărindu-se îmbunătățirea unora din calitățile lor, în special durata de viață.

Astfel, adăugarea vitaminei E în polietilenă mărește această durată [13-14]. Totodată, determină și creșterea timpului de inducție al proceselor termooxidative de 5-7 ori și respectiv, fotooxidative de 3-6 ori [15].

Au fost realizate amestecuri pe bază de polipropilenă [16-20], policlorură de vinil [21-23], polietilentereftalat [24], copolimeri cu clorură de viniliden [25, 26] pentru obținerea de ambalaje alimentare cu proprietăți îmbunătățite: stabilitate termică mai mare, rezistență la impact crescută, calități superioare în păstrarea aromei și mirosului.

Tot pe bază de vitamina E s-au obținut și antioxidanți solubili în apă [27, 28] prin formarea unor aducți între ciclodextrină și tocoferoli. Aceștia pot fi utilizați pentru alimente, uleiuri, materiale plastice și vopsele.

Industria produselor farmaceutice și cea a produselor cosmetice sunt beneficiare ale calității de antioxidant a vitaminei E.

Pe baza activității antitumorale a α-tocotrienolului, component al vitaminei E, s-a realizat un medicament injectabil, a cărui acțiune a fost demonstrată în stoparea dezvoltării carcinomului [29].

Utilizarea vitaminei E poate preveni modificările de culoare a tabletelor medicamentoase [30]; sub formă de diester ascorbilfosfat are efect antioxidant în produse farmaceutice și cosmetice [31, 32].

În industria cosmetică, în afară de efectul de protecție a grăsimilor din produse, vitamina E este eficace în reducerea concentrației radicalilor liberi formați în stratul superior al epidermei, micșorând efectul îmbătrânirii [33]. Totodată, are efect fotoprotector atât în emulsie cât și în loțiuni protectoare [34, 35].

Vitamina E poate fi utilizată la prelucrarea parafinelor lichide pentru a preveni oxidarea în timpul distilării [36], dar și ca inhibitor de polimerizare a metacrilatului de metil [37] și a clorurii de viniliden [38].

**Vitamina C**

Vitamina C sau acidul ascorbic este cunoscută de mai mult timp ca antioxidant.

Capacitatea antioxidantă se manifestă pe baza a două mecanisme principale de oxidare:

- în prezența oxigenului, față de care manifestă o mare afinitate, obținându-se inițial acidul dehidroascorbic, apoi acid di-ceto-gulonic, principalii produși finali de oxidare fiind acizii oxalic și treonic [39]:

- în absența oxigenului, când au fost identificate diferite serii de produse în funcție de *p*H soluției de acid ascorbic [40].

În alimentele în care este adăugat ca antioxidant, acidul ascorbic reacționează în principal pe următoarele căi [5]:

- captând oxigenul în diferite forme (oxigen singlet, radicali hidroxil), se oxidează la radical liber ascorbat;
- reducând radicalii liberi, prin aceasta prevenind continuarea reacțiilor de propagare;
- prin reducerea radicalilor antioxidanți primari, reacționând ca sinergist;
- oxidarea ascorbatului de către oxigenul molecular în prezența ionilor metalici. Această reacție poate fi prevenită folosind agenți de chelare ca EDTA, oxalați sau substanțe cum ar fi flavonoidele (rutin, quercetin) și aminoacizi ca L-cisteina.

Principalul domeniu de utilizare a vitaminei C ca antioxidant este industria alimentară, în care se folosesc anual tone din această substanță. În afară de acidul ascorbic ca atare, sunt folosiți și ascorbații de calciu, de sodiu, palmitic și stearic.

Vitamina C sau sărurile sale menționate se adaugă în băuturi nealcolizate pentru a preveni modificarea aromei și a culorii provocată de oxigenul dizolvat și cel aflat în spațiul liber [41], în bere pentru conservarea proprietăților organoleptice și în carnea proaspătă pentru a preveni formarea metmioglobinei care înnegrește produsul [5]. În afară de aceste aplicații, vitamina C și-a găsit utilizarea în obținerea de cerneală pentru jet printer cu stabilitate mărită la păstrare și cu o foarte bună redare a imaginii pe diferite calități de hârtie [42]; la realizarea unor deodorante antioxidante pentru reziduuri solide [43]; la compoziții pentru hârtie autentificabilă și soluție pentru aceasta [44].

Folosind vitamina C ca antioxidant în proporție de 0,1-20 părți s-au obținut ambalaje alimentare pe bază de rășini termoplastice cu proprietăți deosebite în menținerea prospețimii alimentelor grase, dar și a fructelor, legumelor, cărnii și peștelui [45].

**Vitaminele A, D și K**

Deși vitamina A însăși trebuie protejată contra oxidării, aceasta poate fi utilizată prin grefare pe substraturi polimerice pentru obținerea unor materiale clinice folosite la confecționarea organelor artificiale și a vaselor de sânge artificiale [46].

Vitamina D, supusă și ea, în mod normal, degradării oxidative poate fi utilizată în amestec cu tocoferol, acid ascorbic și alți componenți la obținerea unor agenți antioxidanți pentru alimente [47].

Vitamina K are efect antioxidant relevant în sistemele ce conțin lecitina [48]. Aplicațiile sale sunt puține și datorită cantităților mici disponibile și studiilor reduse asupra proprietăților sale antioxidante în alte sisteme.

**Extracte naturale**

Ultimii ani au marcat o modificare majoră în optica utilizării antioxidanților, în special în alimente, de la cei sintetici ca butilhidroxianisol sau butilhidroxitoluen, către cei naturali, de exemplu vitaminele E și C sub diverse extracte naturale.

Au fost studiate, din punct de vedere al potențialului antioxidant, extracte din numeroase plante, legume sau fructe: soia, ovăz, orz, ceai, măslin, ceapă, semințe de muștar, coji de măr, mirodenii.

Unele dintre aceste extracte sunt utilizate în industria alimentară de exemplu: extracte de rosmarin [1], de soia [5], de ovăz [49].

A fost evidențiată prezența în aceste extracte a numeroase alte substanțe antioxidante în afară de vitaminele E și C, binecunoscute. Proprietăți antioxidante prezintă și β-carotenul [50], acidul nordihidroguaiaretic [51], aminoacizii[52], flavonele și flavonoidele [53, 54], saponinele [55], vanilina [1], acidul carnosic [5].

Extractul din orz verde (Green Magma) [49,54] e considerat că acționează ca antioxidant datorită conținutului mare în caroten și vitamina C. Pe lângă aceste vitamine produsul conține un număr mare de elemente: sodiu, potasiu, calciu, magneziu, fier, cupru, mangan și zinc, proteine, lipide și zaharuri, care-i conferă catactetisticile unui aliment complet.

Multe dintre aceste surse naturale de antioxidanţi nu pot fi încă exploatate comercial pe scară largă datorită dificultăţii separării lor.

## Concluzii

Dintre toate vitaminele prezentate, ale căror proprietăţi antioxidante au fost mai mult sau mai puţin studiate, vitaminele E şi C sunt utilizate curent, în special în alimentaţie, medicină cât şi în ambalaje polimerice.

În condiţiile în care la nivel mondial se remarcă promovarea antioxidanţilor naturali în detrimentul celor sintetici, pentru a obţine în primul rând alimente cât mai naturale este de presupus că studiile în acest domeniu vor înregistra o creştere spectaculoasă.

## Bibliografie


1. LÖLINGER, J., Free Radicals and Food Additives, Ed. Taylor and Francis Ltd., Londra, 1991, p. 124
2. DOBRESCU, V. şi ANDREI ,C., Progrese în chimia şi tehnologia poliolefinelor, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987, p. 130
3. ANDREI, C., DRĂGUŢAN, I., şi BALABAN, A.I., Fotosensibilizarea polimerilor cu amine împiedicate steric, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1990, p. 16
4. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2, **2**, Ed. John Wiley Sons, New York, 1966, p. 117
5. SCHULER, P., Food antioxidants, Ed. Elsevier, Londra, 1990, p. 99
6. ROUSSEAU-RICHARD, C., RICHARD, C., şi MARTIN, R., J.Chim. Phys., **85**, 1988, p. 167
7. TAPPEL, A.L., Ann.N.Y. Acad. Sci., **203**, 1972, p. 12
8. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 2, **18**, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1966
9. ISHIKAWA, Y. ŞI YUKI, E., Agric. Biol. Chem., **39**, 1975, p. 851
10. WON, PARK, S., ADDIS, P.D., J. Food. Sci., **51**, 1986, p. 1380
11. FATTERPECKAR, M.S. şi RAMASARAMA, G.B., Ind. J.Pharm., **24**, 1962, p. 159
12. ISLER, O., Experentia, **33**, 1977, p. 555
13. DOLEZL, B. ŞI ADAMIROVA, L., Brevet Cehoslovacia C.S. 221, 404/1986
14. ANDREI, C., MĂRGĂRIT, V., LUNCAŞU, E., ŞI ANDREI, C., Stabilizarea polietilenei cu vitamina E, Simpozionul "30 ani de Petrochimie la Brazi", 11-12 iunie 1992
15. DOLEZL, B. şi ADAMIROVA, L., Brevet Cehoslovacia CS 221,403/1986
16. x x x Adeka Argus Chemical Co., Brevet Japonia, JP 81 28,229, 1981; CA, **95**, 1981, 63215 f
17. x x x Sumitomo Chemical Co., Brevet Japonia, JP 62 86, 036, 1987; CA, **108**, 1988, 39019 m
18. x x x Chisso Corp. Brevet Japonia, JP 62 156, 151; 1987; CA **107**, 21987, 177 349 z
19. x x x Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Brevet Japonia, JP 63 137, 941; 1988; CA, **110**, 1989, 58852 k
20. x x x BASF AG, Germania, DE 36 34 531,1988
21. x x x Asahi-Dow Ltd., Brevet Japonia, JP 58 34843, 1983; CA, **99**, 1983, 159422 e
22. x x x Sakai Chemical Industrial Co., Brevet Japonia, JP 01 65, 156, 1989; CA, **111**, 1989, 175757 q
23. x x x Sakai Chemical Industrial Co., Brevet Japonia, JP 01 170, 632, 1989; CA, **112**, 1990, 8339 u
24. x x x Toyo Seikan Kaish, Ltd., Brevet Japonia, JP 57 42,035, 1982; CA, **98**, 1983, 108560 v
25. x x x Asahi-Dow Ltd., Brevet Japonia, JP 80 127, 454, 1980; CA, **94**, 1981, 66719 p
26. x x x Chemical Industry Co., Brevet Japonia, JP 60 112,847, 288, 1986; CA, **103**, 1985, 161374 k
27. x x x Mitsubishi Electric Corp., Brevet Japonia, JP 61 00, 288, 1986; CA, **104**, 1986, 225867 d
28. x x x Sanyo Electric Co., Brevet Japonia, JP 61 21, 184, 1986; CA, **105**, 1986, 7458 a
29. x x x Agency of Industrial Sciences and Technology, Brevet Japonia, JP 61 210, 030,1986; CA, **106**, 1986; 90181u
30. x x x Eisai Co., Brevet Japonia, JP 58 201, 725, 1983;CA,**100**,1984, 91411 g
31. x x x Shiseido Co.; Senju Pharmaceutical Co., Brevet Japonia, JP 63 139, 972, 1986; CA, **111**, 1989, 45280 t
32. x x x Societé des Produits Nestlé, EP 326, 829, 1989; CA, **112**, 1990, 215431 h
33. VILLANO, G.J., Franţa, FR 2, 592, 790, 1987
34. x x x Lion Corp., Brevet Japonia, JP 62 149,671, 1987; CA, **108**, 1988, 101350 t
35. x x x Procter & Gamble Co., EP 313, 304, 1989; CA, **112**, 1990, 104 589 w
36. WAKAYAMA, A., Brevet Japonia, JP 60, 81,132, 1985; CA, **103**, 1985, 144600 p
37. ENWAIYI, KOE, Bul. Chem. Soc. Jpn., 5-8, 1985, p. 2181
38. x x x Asahi-Dow Ltd., Brevet Japonia, JP 58 351, 131, 1983; CA, **99**, 1983, 230775 m
39. TOWLIS, B.A., J.Sci. Food Agric., **22**, 1971, p. 16
40. HUELIN, F.E., COGGIOLA, I.M., SIDHU, G.S. şi KENNET, B.T., J.Sci. Food.Agric., **22**, 1971, p. 540
41. ROBERTSON, G.L., şi SAMANIEGO, C.M.L., J. Food.Sci., **51**, 1986, p. 184
42. x x x Shiseido Co., Brevet Japonia, JP 63 139, 959, 1988; CA, **109**, 1988, 172296 m
43. x x x Asahi Chemical Industry Co., Brevet Japonia, JP 62 283, 186, 1987; CA, **108**, 1988, 118393 g
44. x x x WIGGINS Teape Group Ltd., EP 391, 542, 1990; CA, **114**, 1991, 26050 p
45. HOSHINO,A. şi OSANAI,T., Brevet Japonia, JP 61 238, 836, 1987; CA, 106, 1987, 197549 q
46. x x x PCI Int.Appl.WO 88,03,814, 1988; CA, **111**, 1989, 120954 w
47. x x x Asahi-Dow Ltd., Brevet Japonia, JP 61 289, 835, 1986; CA, **107**, 1987, 57717 w
48. CHYASHIKI, T., YABUNAKA,Y. şi MATSU, K., Chem. Pharm.Bull., **39**, 1991, p. 976
49. HAGIWARA,Y., Green Barley Essence, Ed. Keats Publishing, New Canaan SUA, 1985

50. BURTON,G.W. şi INGOLD, K.U., Science, **224**, 1984, p. 569
51. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2, **2**, Ed.John Wiley Sons, New York, 1966, p. 588
52. SEHER, A. şi LÖSCHER, D., Fetek-Seifen-Austrichmitel, **88**, nr.1, 1986, p. 1
53. PRATT, D.E., DiPIETRO, C., PORTER, W.L., şi GIFEE, J.W., J. Food Sci., **47**, 1981, p. 24
54. NISHIYMA,T., HAGIWARA,Y., HAGIWARA, H., şi SHIBAMOTO, T., J.Am. Oil Chem.Soc., **70**, 1993, p. 811
55. RIGBY, M., PRIECE, K.R., CONON, D.T. şi RENWICK, G.R., J. Sci. Food Agric., **40**, 1987, p. 157

Intrat în redacţie : 12 XII 1995

# Recenzie

PAULINE M. DORAN: **Bioprocess Engineering Principle (Principiile ingineriei proceselor biochimice),** Academic Press, London, 1995, XIV+439 p; 69 tab.; 182 fig.; 261 ref.bibl. ISBN 0-12-220856-0

Biotehnologiile au la ora actuală o pondere foarte însemnată în majoritatea proceselor din industria alimentară, farmaceutică, precum şi în unele procese din industria chimică. Deşi utilizarea microorganismelor pentru transformarea materialului biologic în produse alimentare este cunoscută încă din antichitate, abordarea într-o manieră ştiinţifică a biotehnologiilor este apanajul acestui sfârşit de mileniu. În prezent, multe produse comerciale, de la alcooli şi solvenţi organici până la antibiotice, proteine, vaccinuri, enzime, sunt obţinute cu ajutorul biotehnologiilor.

Lucrarea Paulinei Doran are scopul declarat de a prezenta principiile ingineriei proceselor biochimice într-o manieră accesibilă specialiştilor fără o pregătire de bază în domeniul ingineriei: biologi, chimişti, medici etc., şi aceasta din două motive: pe de o parte, lucrările de referinţă în domeniul biotehnologiilor sunt elaborate pornind de la premisa că utilizatorul lor are deja o pregătire de bază în inginerie, iar pe de altă parte, lucrările existente de inginerie chimică arareori iau în considerare biotehnologiile, ele fiind elaborate având în vedere doar industria chimică şi prlucrarea ţiţeiului.

Lucrarea cuprinde 13 capitole organizate în patru părţi (Partea 1 - Introducere; Partea a 2-a - Bilanţuri de materiale şi energie; Partea a 3-a - Procese fizice; Partea a 4-a - Reacţii şi reactoare), urmărind în mare organizarea adoptată de majoritatea textelor de referinţă din domeniul ingineriei proceselor chimice. Acest mod de organizare a materialului permite abordarea unitară a biotehnologiilor, aspectele particulare ale fiecărei biotehnologii în parte nefăcând obiectul acestei lucrări.

Partea 1 - Introducere este alcătuită din trei capitole (*Dezvoltarea biotehnologiilor - un deziderat interdisciplinar; Introducere în calcule inginereşti; Prezentarea şi analiza datelor*), care introduc un minim de noţiuni de inginerie, necesar pentru abordarea problemelor legate de transpunerea industrială a proceselor biotehnologice. *Capitolul 3* se referă la sursele de erori, metodele de estimare a erorilor, prezentarea şi analiza datelor experimentale, utilizând metode grafice şi metode statistice.

Partea a 2-a - Bilanţuri de materiale şi energie, în *capitolul 4 - Bilanţuri de materiale* şi *capitolul 5 - Bilanţuri energetice*, prezintă modul de întocmire a bilanţurilor pe baza intrărilor şi ieşirilor în/din conturul de bilanţ, luându-se în considerare principalele cazuri întâlnite în practică: procese continue, cu recirculare, cu by-passare, cu purjă. Sunt exemplificate bilanţuri energetice pentru sisteme fără reacţie şi pentru sisteme care implică transformări biochimice. *Capitolul 6* este dedicat bilanţurilor de materiale şi energie în regim nestaţionar, exemplificându-se modul de întocmire şi rezolvare a acestora pentru reactorul continuu cu amestecare perfectă.

Partea a 3-a - Procese fizice, care ocupă circa o pătrime din volumul lucrării, prezintă în *capitolele 7, 8 şi 9* noţiunile de bază referitoare la curgerea şi amestecarea fluidelor, principiile transferului termic, principiile transferului de masă. *Capitolul 10* tratează câteva operaţii frecvent întâlnite în biotehnologii: filtrarea, centrifugarea, distrugerea celulelor, extracţia lichid-lichid, adsorbţia, separările cromatografice.

Partea a 4-a - Reacţii şi reactoare, este consacrată în întregime dimensionării reactoarelor biochimice. *Capitolele 11 şi 12* se ocupă cu reacţiile în fază omogenă şi, respectiv, reacţiile în fază eterogenă. Sunt prezentate bazele teoretice ale reacţiilor biochimice, cu accent pe aspectele termodinamice şi cinetice. *Capitolul al 13-lea - Ingineria reactoarelor*, face o trecere în revistă a principalelor tipuri de bioreactoare: vas cu amestecare, coloană cu bule, reactoare agitate cu aer, reactoare în strat compact, în strat fluidizat, reactoare polifazice gaz-lichid-solid, după care se discută considerentele practice privind construcţia bioreactoarelor, monitorizarea şi controlul funcţionării lor, operarea optimă a reactoarelor.

În afara celor 13 capitole enumerate, lucrarea cuprinde câteva anexe strict necesare, în care sunt prezentaţi factorii de conversie între diferitele sisteme de unităţi de măsură, tabele cu proprietăţi fizice şi chimice ale compuşilor uzual întâlniţi în biotehnologii, tabele cu parametrii aburului, precum şi o succintă prezentare a aparatului matematic la care se face referire în lucrare: calcule cu logaritmi, diferenţiere, integrare.

Indexul de subiecte, care încheie lucrarea, permite accesul rapid la tematica dorită.

Dat fiind caracterul predominant didactic al lucrării, aceasta fiind destinată cu precădere celor care studiază biotehnologia aplicată, biotehnologiile, bioingineria, fiecare capitol cuprinde exemple de calcul strict axate pe domeniul proceselor biotehnologice, precum şi probleme propuse pentru rezolvare. Cele peste 170 de exemple rezolvate şi probleme propuse acoperă o arie largă a proceselor biotehnologice, reprezentând o completare deosebit de utilă a textului de bază, care este scris într-o manieră accesibilă chiar şi celor mai puţin familiarizaţi cu utilizarea noţiunilor de analiză matematică, statistică, mecanica fluidelor.

Deşi destinată cu precădere studenţilor, lucrarea poate fi deosebit de utilă tuturor specialiştilor care îşi desfăşoară activitatea în domenii în care procesele biochimice deţin un rol important: industria alimentară, industria medicamentelor, cosmeticelor, tratarea şi epurarea apelor.

L. Gavrilă

VASILE DINOIU
DAN FLORESCU
CHIRIACA STĂNESCU

# Sinteza şi evaluarea performanţelor unor disulfuri ale acizilor dialchilditiofosforici ca potenţiali aditivi antioxidanţi, antiuzură şi extremă presiune

C.Z.: 665.383:66.094.382

*The ashless antiwear/EP additives based on phosphorodithionic acids are preferred to their heavy metal complexes, due to operational problems and environmental restrictions being enforced in many countries. Four O,O-dialkylphosphorodithionic disulphides with varying alkyl chain lengths from $C_4$ to $C_8$ have been synthesized and their antioxidant, antiwear and EP performances have been examined versus a commercial ZDDP.*

Stabilitatea la oxidare, uzură şi extremă presiune a uleiurilor lubrifiante este una din proprietăţile importante ce influenţează durata de funcţionare a utilajelor sau motoarelor, ca fiind dată de aditivii antioxidanţi, antiuzură (AW) şi extremă presiune (EP) [1-3]. În general, aceştia aparţin clasei chimice de organo - sulfuri, de fosfor, compuşi clorurati sau cu azot, săruri ale acizilor carboxilici etc.

Compuşii tipici, cu aplicaţie extinsă în lubrifianţi (ulei de turbine, de motor, uleiuri hidraulice etc.) includ săruri de metale ale acizilor ditiofosforici, fosfaţi de alchil/aril, ditiocarbonaţi metalici, disulfiţi şi boraţi [1,4 -8].

Pentru caracteristicile sale multifuncţionale, ditiofosfaţii de zinc, molibden, antimoniu, cupru sau alte metale tranziţionale conferă proprietăţi antioxidante, antiuzură şi extremă presiune în uleiuri lubrifiante [4, 10].

Totuşi, în ultimii ani, folosirea acestor tipuri de aditivi a fost luată în discuţie datorită problemelor de toxicitate şi poluare care apar, astfel că în ţările europene s-au cercetat aditivi fără metale, luând o mare dezvoltare cercetarea compuşilor cu sulf-fosfor ca aditivi de acest gen [9, 11, 12].

În timpul sintezei în laborator a dialchilditiofosfatului de molibden (MoDTP) [13] s-a observat formarea unei cantităţi de disulfură a acidului O, O-dialchilditiofosforic, (Mitehel şi colaboratorii [14, 15]), constatându-se că această disulfură măreşte proprietăţile tribologice ale MoDTP.

Un studiu sistematic privind sinteza şi rolul acestor disulfuri a fost făcut abia în 1993 de către un grup de cercetători indieni [13], studiu care poate pune bazele sintezei de aditiv fără metal.

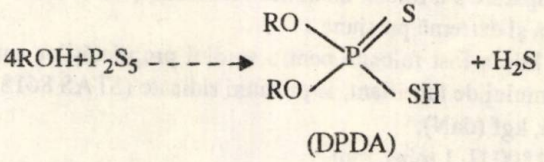
În această lucrare se prezintă sinteza, caracterizarea şi evaluarea performanţelor unor disulfuri ale acizilor O,O-dialchilditiofosforici având diferite grupări alchil în structură.

## Partea experimentală

### *Sinteza disulfurilor acizilor O, O'-dialchilditiofosforici*

Disulfurile acizilor dialchilditiofosforici au fost sintetizate în două etape:

Etapa I: Sinteza acizilor (DPDA)




(DPDA)

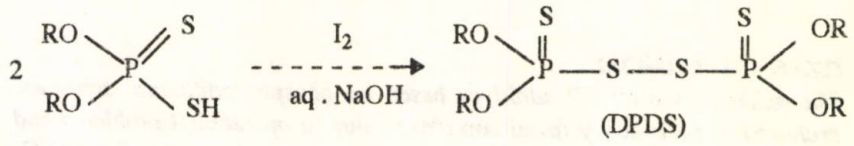
Dr. ing. VASILE DINOIU, ing. DAN FLORESCU şi ing. CHIRIACA STĂNESCU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. Ploieşti

Într-un balon de 1 l prevăzut cu termometru, condensator şi agitare la o adiţie de 4,0 moli de alcool se introduc 1,1 moli de pentasulfură de sodiu, la temperatura de 50°C, în patru porţii, la un interval de 15 min fiecare, astfel încât adiţia pentasulfurii de fosfor să fie completă după o oră.

Datorită naturii exoterme a reacţiei temperatura se ridică la 80°C. După adiţie temperatura reacţiei se menţine la 90-100°C timp de 3 h, sub agitare continuă.

Reacţia se consideră terminată când în spectrul IR nu se mai observă banda de absorbţie a OH alcoolic la 3300 $cm^{-1}$. Produsul de reacţie se filtrează şi se caracterizează prin spectroscopie IR, analiză elementară şi indice de aciditate TAN (Total Acid Number). Conform acestei proceduri au fost sintetizaţi patru acizi dialchilditiofosforici având grupări alchil P: *i*-butil, *i*-octil, *i*-butil şi *i*-octil, *n*-heptil, randamentele de reacţie fiind de 88-95%.

Etapa 2 - Sinteza disulfurilor (DPDS)




În acelaşi sistem de reacţie se introduc 0,1 moli DPDA şi 200 ml hexan, la care se adaugă prin picurare 0,1 moli soluţie 5% KOH, amestecul de reacţie agitându-se la temperatura camerei timp de o oră. Se adaugă apoi 0,1 moli iod, încet, până când amestecul de reacţie capătă culoarea violetă, persistentă a iodului, după care amestecul se agită încă o oră. După terminarea reacţiei, stratul de hexan se separă de stratul apos şi se spală de mai multe ori până când apa de spălare nu mai conţine alcalii. Stratul hexanic se usucă pe sulfatul de sodiu anhidru, se filtrează şi se distilează, obţinându-se disulfurile (DPDS) corespunzătoare. Astfel, s-au obţinut patru disulfuri DPDS (tabelul 1).

**Tabelul 1**

| DPDS | R | DPDA, g | Iod, g | KOH, g | Randament, % | P, % | S, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | *i* - butil | 24,2 | 25 | 100 | 85 | 12,48 | 24,63 |
| B | *i* - octil | 35,4 | 25 | 100 | 82 | 8,67 | 17,00 |
| C | *i* - butil<br>*i* - octil | 30 | 25 | 100 | 87 | 10,23 | 20,60 |
| D | *n* - heptil | 32,5 | 25 | 100 | 81 | 9,36 | 21,40 |

Evaluarea performanţei

Disulfurile acizilor O, O'-dialchilditiofosforici au fost studiate într-un ulei de bază, în concentraţie de 1,2%, pentru următoarele performanţe:

1) proprietăţi de antiuzură şi extremă presiune;
2) capacitate antioxidantă;
3) putere de neutralizare.

Drept etalon de comparare s-a folosit un aditiv comercial (ditiofosfatul de zinc - ZDDP).

1. Performanţa de antiuzură şi extremă presiune

O maşină cu patru bile a fost folosită pentru studiul proprietăţilor antiuzură şi extremă presiune, urmărindu-se rezistenţa filmului de lubrifiant, la presiuni ridicate (STAS 8618-79, ASTM D226) prin:

a) sarcina de sudură, kgf (daN);
b) uzura specifică (1500 N, 1 min), mm.

Rezultatele obţinute la studiul pe maşina cu patru bile sunt prezentate în figura 1.

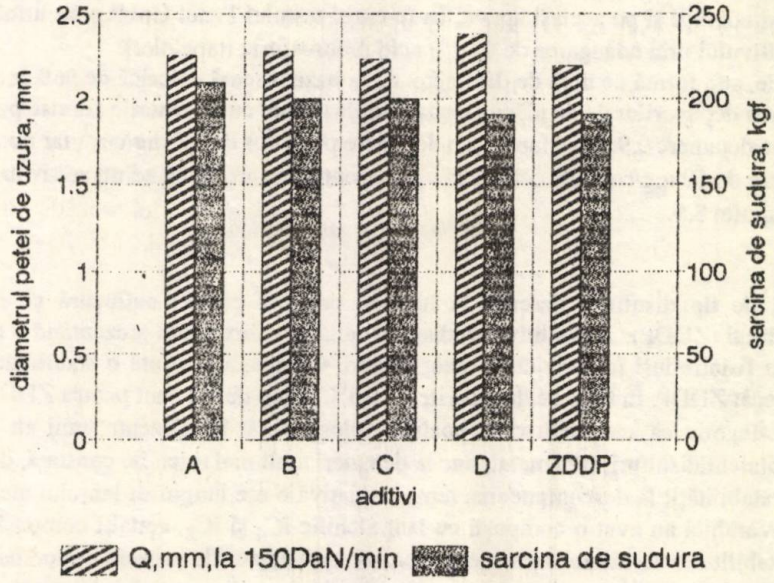



Fig. 1. Performanța de antiuzură și extrema presiune a aditivilor A, B, C, D, comparativ cu etalonul ZDDP

S-au constatat calități foarte bune ale disulfurilor comparativ cu etanolul (ZDDP), de antiuzură și de rezistență mult mai mare la presiuni ridicate, acestea îmbunătățind astfel performanțele uleiului de bază.

Se poate observa, din figura 1 că, în general, toți produșii sintetizați produc o scădere semnificativă a diametrului petei de uzură concomitent cu mărirea sarcinii de sudură.

2. Performanța antioxidantă

Capacitatea antioxidantă a disulfurilor obținute s-a determinat prin metoda Panel Coking Test (metoda planului înclinat) unde se obține cantitatea de lac depusă de un ulei de oxidare în strat subțire, pe o placă înclinată de oțel inoxidabil, încălzită la 315°C, timp de 6 h.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

| DPDS | R | Plan înclinat T=315,6 h Notă depunere | Cocsare 315°C, 6 h depuneri mg/cm$^2$ | Putere de neutralizare 315°C, 6 h Notă depunere |
|---|---|---|---|---|
| A | *i* - butil | 8,6 | 5,4 | 9 |
| B | *i* - octil | 9,2 | 7,1 | 7,8 |
| C | *i* - butil<br>*i* - octil | 8,7 | 10 | 6 |
| D | *n* - heptil | 8,5 | 11,6 | 5 |
| ZDDP | *i* - butil<br>*i* - octil | 9,9 | 20 | 0 |

Observații: Proba analizată este ulei hidraulic $RF_3$ + 1,2% aditiv

Stabilitatea termooxidativă se constată pe baza depunerilor de pe o placă de aluminiu permanent stropită cu ulei aflat într-un recipient închis. Temperatura plăcii este de 315°C, timpul de experimentare este același (6 h) ca în cazul "planului înclinat" pentru corelarea rezultatelor.

3. Puterea de neutralizare

În aceleaşi condiţii şi pe acelaşi aparat, ca în cazul testului Panel Coking, se urmăreşte puterea de neutralizare a aditivului prin adăugarea de 0,01% acid ditiofosforic (tabelul 2).

Rezultatele, sub formă de notă de depunere, au la bază o scară valorică de la 0 la 10 şi calculul s-a făcut prin corelarea depunerilor de pe plăcile aparatelor de testare cu depunerile admise pe stand la testarea pe motor. Nota de depunere 9,9 corespunde la o depunere pe motor de 0,1 mg/cm$^2$, iar nota 0 la o depunere pe motor mai mare de 10 mg/cm$^2$. Se consideră optim pentru testare pe stand un aditiv care duce la o notă de depunere de minim 8,5.

## Concluzii

Compuşii de tip disulfuri, descrişi în lucrare, prezintă calităţi antiuzură şi extremă presiune superioare etalonului (ZDDP). Toţi aditivii studiaţi cu calităţi antioxidante prezentând o notă de depunere peste 8,5, putând fi introduşi în formularea unor uleiuri. Compuşii prezintă o stabilitate termooxidativă mult mai mare decât ZDDP. În timp ce depunerile la 315°C, timp de 6 h sunt pentru ZDDP de 20 mg/cm$^2$, ceea ce indică categoric că acest aditiv nu poate fi folosit decât în prezenţa unui alt aditiv detergent, compuşii de tip dialchildisulfuri, fără metal, duc la depuneri mult mai mici. Se constată, de asemenea, că o influenţă asupra stabilităţii la descompunerea termooxidativă o are lungimea lanţului alchil din structură. O comportare favorabilă au avut-o compuşii cu lanţ alchilic $iC_4$ şi $iC_8$, ceilalţi compuşi având depuneri semnificative. Stabilitatea la termooxidare este negativ influenţată de prezenţa unor lanţuri alchil şi de tipul celor din aditivii C şi D. În ceea ce priveşte puterea de neutralizare a uleiului de bază, se constată că etalonul, ZDDP, nu conferă putere de neutralizare, ceea ce impune prezenţa unei cantităţi bine determinate de aditiv detergent, aditivii de tip disulfuri având putere de neutralizare. Se constată că lungimea lanţului alchil influenţează puterea de neutralizare.

Din punct de vedere economic, formulările cu aceşti aditivi duc la un cost mai mic al lubrifiantului ţinând cont că pentru aceeaşi cantitate de dialchildisulfură şi dialchilditiofosfat de zinc (ZDDP) adăugată la aditivare, cantitatea de aditiv detergent necesară va fi foarte mică, în plus cantităţile antiuzură şi extremă presiune ale disulfurilor sunt superioare etalonului.

## Bibliografie


1. FORD, L., Inst. Pet., **54**, 1968, p. 206
2. PAPAY, A.G., Lub. Engg., **39**, 1983, p. 419
3. KAJDAS, C., 5th Int. Collo. on Additives for Lubricants and Operational Fluids, Ostfildern, Germany, ianuarie, 1986, **I**, p. 4, 6
4. FORBES, E.S., Tribology, 1970, p. 145
5. DAMRATH, J.G. şi PAPAY, A.G., 5th Int. Collo. on Additives for Lubricants and Operational Fluids. Ostfildern, Germany, ianuarie, 1986, **I**., p. 4, 2
6. RANNEY, M.W., Lubricant Additives. NDC, 1978, p. 165
7. BRAITHWAITE, E.R., Wear, **46**, p. 405
8. LASHKHI, V. L. şi ONECHETKIN, V.V., Khim. Tekh. Topl. Masel., **12**, 1983, 33
9. LOHUIS, J.R., MURPHY, J.A. şi POGERS, T.W., SAE Paper nr. 800436, 1986
10. SAKURAI, T., J. Lubr. Technol., **103**, 1981, 473
11. GROVER, K.B., Lub. Engg. 1990, p. 15
12. GEHRMANN, W.A., SAE Paper nr. 921736, 1992
13. KULIEV, A.M., KULIEVA, M.A., KULIBEKOVA, T.N. şi IBADZADE, A. K, Neftekhimya, **25**, 1985, p. 679, Chem. Abstr., **104**, 1986, 21617
14. MITCHELL, P.C.H., Wear, **100**, 1984, p. 281
15. MITCHELL, P.C.H., READ; A.R., COLCLOUGH, T. şi SPEDDING, H., 4th Climax Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum. Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI. 1982, p, 212


Intrat în redacţie: 15 V 1995

DANIELA APOSTOL
DAN MANDALOPOL
PAUL ROŞCA
VASILE MATEI

# Influenţa unor adaosuri asupra distribuţiei produselor de reacţie şi a depunerilor de cocs la piroliza unor benzine

C.Z.: 66.092:665.521.2

*This study comprises the experimental results acquired in a pilot plant for some benzines pyrolysis, using some additives with an inhibition effect. Research carried out showed that these additives influence qualitatively the products of reaction and coke settling into the pyrolysis reactor.*

Reducerea depunerilor de cocs în procesul de piroliză şi prin aceasta prelungirea ciclului de funcţionare a serpentinei de reacţie, reprezintă o problemă de interes economic pentru valorificarea de monomeri prin acest proces.

Aşa cum rezultă din datele publicate în literatură, această problemă a ocupat un loc important în preocupările cercetătorilor, dar, până în prezent, nu s-a găsit o metodă eficientă, cu aplicativitate generală [1, 2].

În mecanismul radicalic de descompunere a hidrocarburilor în procesul de piroliză, viteza reacţiilor de propagare este influenţată de viteza de formare a radicalilor. Introducerea în reactanţi a unor substanţe generatoare de radicali duce la mărirea vitezei de reacţie, respectiv a conversiei [3,4].

Având în vedere aceste preocupări, autorii au studiat posibilitatea utilizării unor substanţe cu caracter inhibitor, care adăugate în mod continuu realizează o diminuare a cocsului depus. În acest sens, au fost testate două substanţe sub formă de soluţii: acid oxalic şi acid acetic, cu concentraţie de 10%. Stabilitatea termică redusă ca şi conţinutul de oxigen ridicat au permis ca aceşti compuşi să fie consideraţi potriviţi pentru scopul propus.

## Partea experimentală

Instalaţia micropilot, realizată pentru piroliza unor materii prime tip benzine, este compusă dintr-un reactor de oţel inoxidabil, care asigură posibilitatea determinării profilului de temperatură, pompe dozatoare, condensatoare-răcitoare, vase de separare, secţia de dozare a dioxidului de carbon rezultat din arderea cocsului depus şi un cromatograf pentru determinarea compoziţiei gazelor.

Materiile prime folosite, au fost patru benzine de distilare atmosferică, dintre care una cu adaos de 30% xileni, caracterizate în tabelul 1.

Benzina *A* a fost experimentată la temperatura de 800°C, la un timp de reacţie de 0,1 s şi un raport abur/materie primă de circa 0,6. Au fost efectuate câte 3 experimentări cu fiecare din cele două adaosuri (acid acetic şi acid oxalic) pentru a se asigura reproductibilitatea rezultatelor (tabelul 2).

Încercările de folosire a acidului oxalic adăugat ca soluţie de 10% în procesul de piroliză au fost reluate cu două materii prime: benzinele *B* şi *C*.

Condiţii de lucru pentru acest set de experienţe sunt date în tabelul 3.

Au fost continuate cercetările privind influenţa adaosului de acid acetic, folosind ca materie primă pentru piroliză benzina *D*. Soluţia de acid acetic a fost introdusă în locul apei, care genera aburul de proces. S-au folosit soluţii de concentraţie 0,5, 1, 2, 3, 5, 10 şi 15%. Durata fiecărei experienţe a fost de 30 min. Condiţiile de lucru sunt prezentate în tabelul 4.

Dr.ing.DANIELA APOSTOL, ing. PAUL ROŞCA şi ing.VASILE MATEI, Universitatea Petrol-Gaze, Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie. Conf.dr..ing.DAN MANDALOPOL, Universitatea Ovidius, Constanţa, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE BENZINELOR *A, B, C* ȘI *D*

| Materia primă | $d_4^{20}$ | Compoziția pe clase de hidrocarburi, %gr | | Curba de distilare | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | parafine + naftene | aromatice | inițial | final |
| Benzina *A* (benzină DA + 30% xileni)*) | 0,765 | 64,2 | 35,8 | 69 | 146 |
| Benzina *B* | 0,7063 | 84,6 | 15,4 | 45 | 167 |
| Benzina *C* | 0,7172 | 78,9 | 21,1 | 54 | 175 |
| Benzina D | 0,7734 | 85,3 | 14,7 | 120 | 188 |

*) Adaosul xilenilor în benzina DA s-a făcut în scopul obținerii unor depuneri mari de cocs, a căror diminuare să fie vizibilă sub acțiunea acidului acetic și a acidului oxalic.

**Tabelul 2**

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA PIROLIZA BENZINEI *A* ÎN PREZENȚA ACIDULUI ACETIC ȘI A ACIDULUI OXALIC

| Materia primă | Număr experiență | Condiții de lucru | | |
|---|---|---|---|---|
| | | timpul de reacție, s | temperatură, °C | $\frac{\text{apă}}{\text{materie primă}}$ kg/kg |
| Benzina *A* + acid acetic 10% | martor | 0,1 | 800 | 0,6 |
| | 1 | 0,1 | 800 | 0,59 |
| | 2 | 0,1 | 800 | 0,6 |
| | 3 | 0,1 | 800 | 0,61 |
| Benzina *A* + acid oxalic 10% | 4 | 0,1 | 800 | 0,6 |
| | 5 | 0,1 | 800 | 0,59 |
| | 6 | 0,1 | 800 | 0,61 |

**Tabelul 3**

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA PIROLIZA BENZINELOR *B* ȘI *C* ÎN PREZENȚA ACIDULUI OXALIC

| Materia primă | Număr experiență | Condiții de lucru | | |
|---|---|---|---|---|
| | | timp de reacție, s | temperatura, °C | $\frac{\text{apă}}{\text{materie primă}}$ kg/kg |
| Benzina *B* + acid oxalic 10% | martor | 0,124 | 800 | 0,61 |
| | 1 | 0,119 | 800 | 0,59 |
| | 2 | 0,122 | 800 | 0,60 |
| | 3 | 0,120 | 800 | 0,63 |
| Benzina *C* + acid oxalic 10% | martor | 0,395 | 830 | 0,61 |
| | 4 | 0,390 | 830 | 0,56 |
| | 5 | 0,387 | 830 | 0,59 |
| | 6 | 0,392 | 830 | 0,60 |

**Tabelul 4**

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA PIROLIZA BENZINEI *D* ÎN PREZENȚA ACIDULUI ACETIC

| Materia primă | Număr experiență | Concentrație acid acetic, % | Condiții de lucru | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | timp de reacție, s | temperatura, °C | apă / materie primă kg/kg |
| Benzină + acid acetic | 1 | 0 | 0,1 | 800 | 0,72 |
| | 2 | 0 | 0,1 | 800 | 0,67 |
| | 3 | 0 | 0,1 | 800 | 0,71 |
| | 4 | 0 | 0,1 | 800 | 0,69 |
| | 5 | 0,5 | 0,1 | 800 | 0,67 |
| | 6 | 0,5 | 0,1 | 800 | 0,64 |
| | 7 | 0,5 | 0,1 | 800 | 0,66 |
| | 8 | 1,0 | 0,1 | 800 | 0,73 |
| | 9 | 1,0 | 0,1 | 800 | 0,71 |
| | 10 | 1,0 | 0,1 | 800 | 0,76 |
| | 11 | 2,0 | 0,1 | 800 | 0,66 |
| | 12 | 2,0 | 0,1 | 800 | 0,65 |
| | 13 | 2,0 | 0,1 | 800 | 0,66 |
| | 14 | 3,0 | 0,1 | 800 | 0,64 |
| | 15 | 3,0 | 0,1 | 800 | 0,68 |
| | 16 | 3,0 | 0,1 | 800 | 0,67 |
| | 17 | 5,0 | 0,1 | 800 | 0,73 |
| | 18 | 5,0 | 0,1 | 800 | 0,65 |
| | 19 | 5,0 | 0,1 | 800 | 0,68 |
| | 20 | 5,0 | 0,1 | 800 | 0,65 |
| | 21 | 5,0 | 0,1 | 800 | 0,71 |
| | 22 | 10,0 | 0,1 | 800 | 0,69 |
| | 23 | 10,0 | 0,1 | 800 | 0,71 |
| | 24 | 10,0 | 0,1 | 800 | 0,70 |
| | 25 | 15,0 | 0,1 | 800 | 0,71 |
| | 26 | 15,0 | 0,1 | 800 | 0,69 |
| | 27 | 15,0 | 0,1 | 800 | 0,70 |

**Rezultate și discuții**

Din datele experimentale prezentate în tabelul 2 au fost calculate valorile conversiilor și cantitatea de cocs depus, prezentate în tabelul 5.

Din valorile prezentate în tabelul 5 rezultă că utilizarea celor două adaosuri produce modificări importante atât în ceea ce privește distribuția de produse, cât și depunerile de cocs. În cazul utilizării soluției de acid acetic se constată creșterea conversiei cu aproximativ 28,78% (72,48 - 56,28/56,28), iar pentru soluția de acid oxalic creșterea este mai mare: 38,77%(78,1 - 56,28/56,28).

Creșterea conversiei se poate datora atât descompunerii acidului acetic, care duce la mărirea cantității de gaze, cât și creșterii numărului de radicali liberi, care favorizează inițierea unui număr mai mare de lanțuri de reacție. Randamentul de cocs s-a diminuat în mod substanțial. Se constată o scădere de 43,13%(0,51-0,29)/0,51 sau chiar mai mult la piroliza în prezența acidului oxalic (56,86%).

**Tabelul 5**

| Materia primă | Număr experienţă | Conversie**, % | Cocs depus, % | Valoare medie | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | conversie, % | cocs depus, % |
| Benzina *A* + acid acetic 10% | martor<br>1<br>2<br>3 | 56,28<br>69,18<br>74,04<br>74,22 | 0,510<br>0,321<br>0,281<br>0,280 | 72,48 | 0,290 |
| Benzina *A* + acid oxalic 10% | 4<br>5<br>6 | 77,51<br>78,58<br>78,23 | 0,210<br>0,231<br>0,230 | 78,10 | 0,220 |

** Conversia a fost calculată raportând gazele din materia primă şi adaos la materia primă

**Tabelul 6**

VALORILE CONVERSIILOR ŞI ALE DEPUNERILOR LA PIROLIZA BENZINELOR *B* ŞI *C* ÎN PREZENŢA ACIDULUI OXALIC

| Materia primă | Număr experienţă | Conversie, % | Cocs depus, % | Valoare medie, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | conversie | cocs depus |
| Benzina B + acid oxalic 10% | martor<br>1<br>2<br>3 | 78,21<br>84,21<br>83.50<br>84,01 | 0,457<br>0,310<br>0,290<br>0,280 | 83,90 | 0,293 |
| Benzina C + acid oxalic 10% | martor<br>4<br>5<br>6 | 84,51<br>90,40<br>90,01<br>89,80 | 0,775<br>0,640<br>0,650<br>0,648 | 90,06 | 0,646 |

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 6 apar următoarele aspecte: randamentul de cocs pentru benzina *C* a variat între 0,775 şi o valoare medie, obţinute cu adaos de acid oxalic, de 0,646, ceea ce înseamnă o reducere de 16,6% - (0,775 - 0,646)/0,775.

În cazul pirolizei benzinei *B*, la o temperatură mai mică, 800°C, se constată o reducere a cocsului depus de la 0,457 la o valoare medie de 0,293, respectiv 35,8% - (0,457 - 0,293)/0,457.

În ceea ce priveşte conversia, la 830°C, se observă o creştere de la 84,51% la valoarea medie de 90,06%, adică de 6,57% - (90,06 - 84,51)/84,5. La 800°C se obţine o creştere de la 78,21% la o valoare medie de 83,90%, adică de 7,28% - (83,9 - 78,2)/78,2.

Creşteri mai mici ale conversiei faţă de valoarea de 38,77% obţinută anterior se explică prin valoarea mare a conversiilor din ultimele experienţe 83,9 şi 90,06% faţă de valorile anterioare de 78,1%.

În figurile 1-4 sunt prezentate valorile conversiei, ale randamentului de cocs, ale randamentului de metan şi ale randamentului de etilenă în raport cu concentraţia soluţiei de acid acetic utilizată ca adaos, la piroliza benzinei *D*. Analizându-le, se remarcă din nou că efectul adaosului de acid acetic se manifestă prin creşterea conversiei (fig.1) şi scăderea depunerilor de cocs(fig.2). Un efect mai pronunţat în creşterea conversiei de la 63,2 la 80,71% îl are acidul acetic cu o concentraţie de 0,5%. La o concentraţie mai mare, 2%, conversia înregistrează o creştere mai mică(de la 63,2 la 79,76%). În privinţa depunerilor de cocs, acestea scad mai mult la adaosul de acid acetic cu o concentraţie de 2% (de la 0,53 la 0,25%). Această scădere depăşeşte 50%. Explicaţia acestui fenomen ar putea consta în efectul de oxidare a carbonului generator de cocs $C + O \rightarrow CO$ sau $CO_2$, reacţie admisă în cazul vaporilor de apă, dar probabil mai puternică în prezenţă de oxigen molecular sau atomic. Efectul introducerii acidului acetic se poate observa şi în ceea ce priveşte randamentele de produse. Randamentul de metan creşte pentru valori de 0,5-2% acid acetic (fig.3), iar randamentul de etilenă înregistrează o creştere însemnată (fig.4). Creşterea maximă (41-46%) se obţine în cazul concentraţiilor mici de acid acetic 0,5-2%.

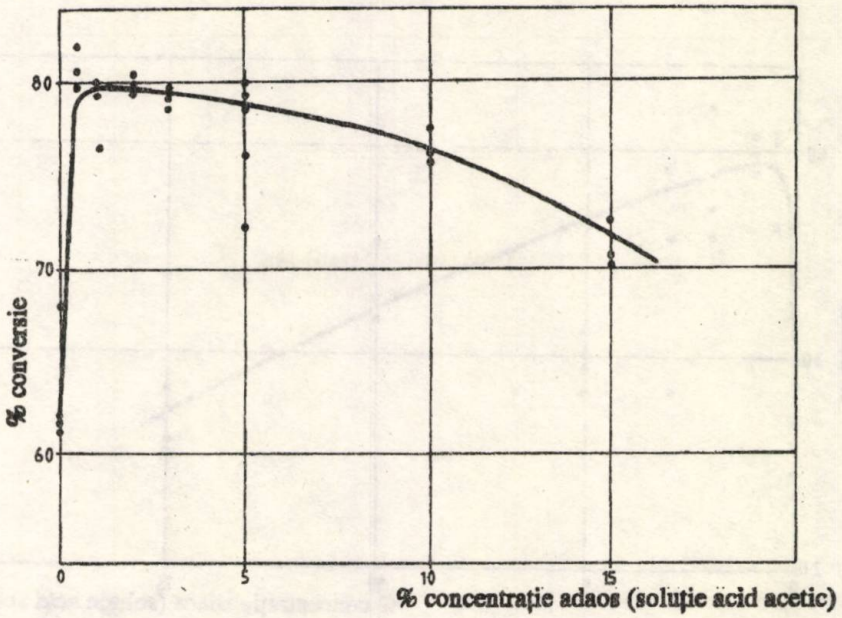



Fig.1. Variaţia conversiei în raport cu concentraţia soluţiei de acid acetic utilizată ca adaos

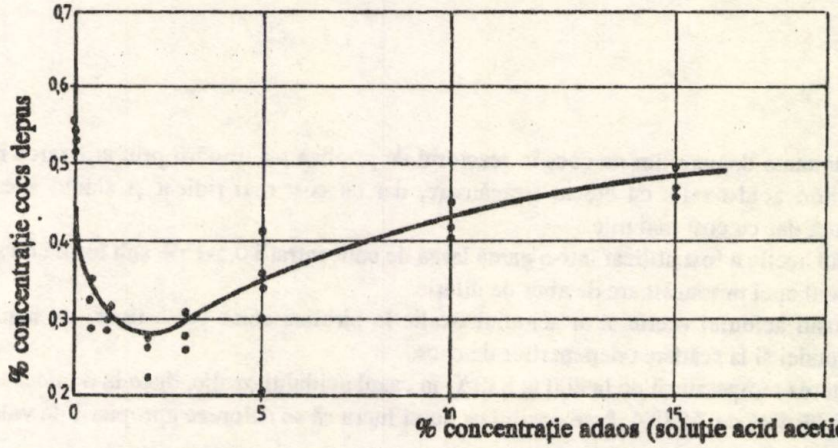



Fig.2. Variaţia randamentului în cocs în raport cu concentraţia soluţiei de acid acetic utilizată ca adaos

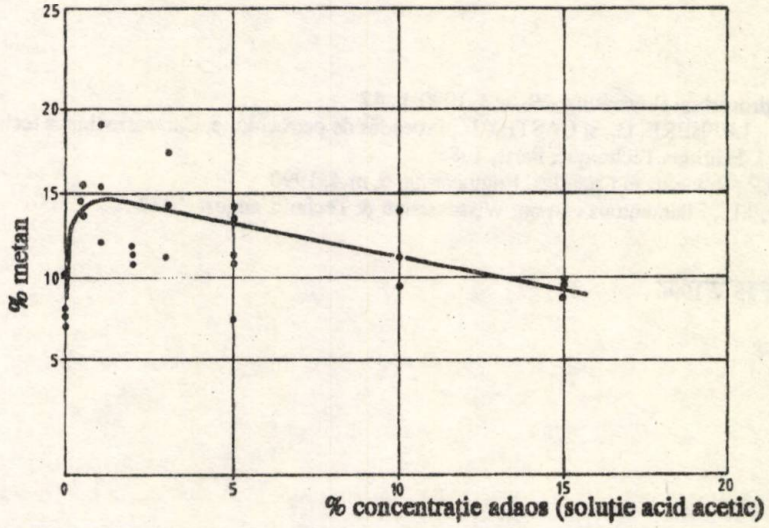



Fig.3. Variaţia randamentului în metan în raport cu concentraţia soluţiei de acid acetic utilizată ca adaos

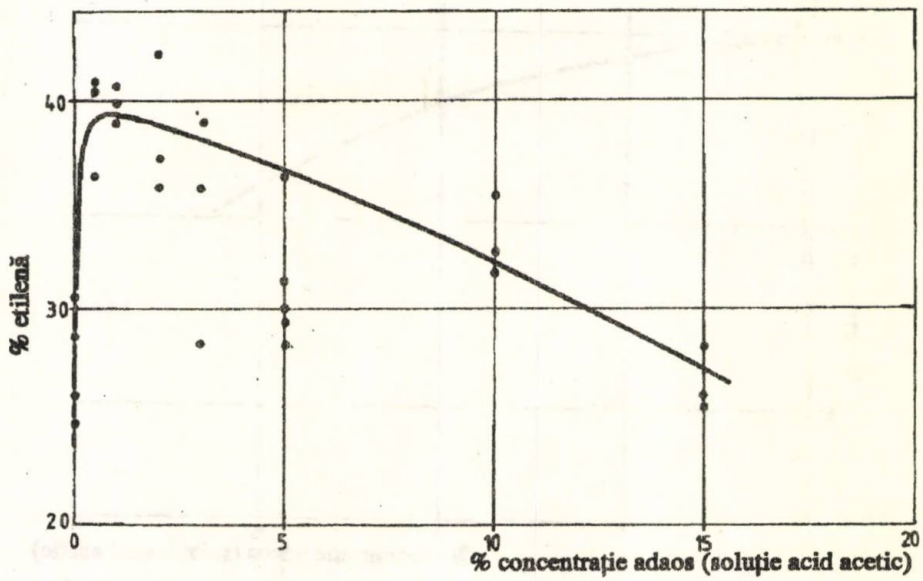



Fig.4. Variația randamentului în etilenă în raport cu concentrația soluției de acid acetic utilizată ca adaos

## Concluzii

1. Diminuarea depunerilor de cocs în reactorul de piroliză s-a urmărit prin utilizarea unor adaosuri cu efect inhibitor, acid oxalic cu efecte atrăgătoare, dar cu cost mai ridicat și acidul acetic, cu efecte aproape similare, dar cu cost mai mic.

2. Acidul acetic a fost utilizat într-o gamă largă de concentrații 0,5-15% sub formă de soluții apoase introduse în locul apei producătoare de abur de diluție.

3. Adaosul acidului acetic și al acidului oxalic la piroliza celor patru tipuri de benzină a dus la creșterea conversiei și la scăderea depunerilor de cocs.

4. Creșterea temperaturii de la 800 la 830°C în cazul acidului oxalic, duce la o micșorare a creșterii conversiei (6,57% față de 7,28%). Este posibil ca acest lucru să se datoreze apropierii de valorile maxime ale conversiei.

## Bibliografie

1. FIELD, S., Hydrocarbon Processing, **69**, nr.3, 1990, p. 47
2. CHAUVEL, A., LEFEBRE, G., și CASTEX,L., Procédés de petrochimie, Caracteristiques techniques et economiques, **1**, Editions Technique, Paris, 1985
3. FROMENT, G.P., Reviews in Chemical Engineering, **6**, nr.4, 1990
4. FIQUIEREDO, J.L., Filamentous carbon, Wissenschaft & Technic, august, 1989

Intrat în redacție : 15 V 1996

MIHAELA UNGUREANU
SIMONA URSACHE

# Obţinerea dimetilsebacatului printr-un procedeu electrochimic

C.Z.: 541.135.2:547.476.7

*Preparative electrolyses to obtain dimethylsebacate were performed. The influence of water content, sodium monomethyladipate concentration, monomethyladipate concentration, temperature and current density on the current and substance yields were studied. To establish the optimal process parameters a programming experiment was realized.*

Dimetilsebacatul este un intermediar important pentru obţinerea de plastifianţi şi decofranţi. Sinteza acestuia pe cale electrochimică evită folosirea materiilor prime vegetale (acid ricinoleic) scumpe şi din ce în ce mai deficitare. Procedeul electrochimic constă în electroliza pe anod de platină a monometiladipatului (MH) în prezenţa sării sale de sodiu (MNa) în metanol cu un conţinut redus de apă [1-4].

Procesele electrochimice principale, care au loc la electrozi, sunt următoarele: la anod are loc descărcarea ionilor de carboxilat cu formarea unui radical a cărui decarboxilare urmată de dimerizare omogenă duce la obţinerea produsului principal de reacţie: dimetilsebacatul (DMS).

$$CH_3OOC(CH_2)_4COO^- - e^- \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_4COO$$

$$CH_3OOC(CH_2)_4COO. \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_4. + CO_2$$

$$2CH_3OOC(CH_2)_4. \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 \text{ (DMS)}$$

La catod se produce descărcarea ionilor de hidrogen, proveniţi din ionizarea MH, urmată de degajarea hidrogenului:

$$H^+ + e^- \longrightarrow H.$$

$$2H. \longrightarrow H_2$$

Procesul global este caracterizat de următoarea reacţie:

$$2CH_3OOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 \text{ (DMS)} + 2CO_2 + H_2$$

Scopul acestei lucrări este realizarea unui procedeu electrochimic de obţinere a dimetilsebacatului în laborator, bazat pe condensarea anodică de tip Kolbe şi stabilirea condiţiilor optime de realizare a acestui procedeu.

**Partea experimentală**

S-au efectuat electrolize preparative într-un electrolizor necompartimentat cu electrozi plan-paraleli situaţi la o distanţă de 1 mm (fig. 1). Anozii au fost două foiţe de platină lucioasă ($S = 48$ cm$^2$). Catozii au fost plăci de grafit. Circulaţia electrolitului în celulă s-a realizat prin efectul turbină al unui agitator introdus în compartimentul lateral al celulei, care a fost termostatat.

Electrolitul a fost o soluţie metanolică cu conţinut redus de apă, conţinând sarea de sodiu a monometiladipatului şi monometiladipat liber.

Ing. MIHAELA UNGUREANU, Universitatea Politehnică Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială, ing. SIMONA URSACHE, Romsuintest, Periş

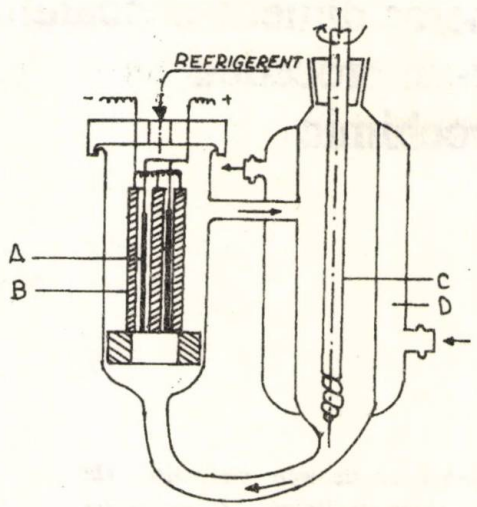



Fig. 1. Celula de electrosinteză de laborator:
*A* - anozi din platină; *B* - catozi din grafit;
*C* - agitator; *D* - manta

Electrolizele au avut loc la densitate de curent constantă până la o concentrație minimă de monometiladipat de 0,0025 mol/l. În decursul electrolizei s-au urmărit curentul, tensiunea pe electrolizor și concentrația de acid liber (MH). Concentrația de MH s-a determinat prin titrarea probelor de electrolit cu soluție de NaOH.

Monometiladipatul s-a obținut prin esterificarea parțială a acidului adipic în cataliză acidă [5]. Sarea de sodiu a monometiladipatului s-a obținut prin neutralizarea MH cu o soluție proaspăt preparată de metoxid de sodiu în metanol, de concentrație cunoscută [6].

Amestecul obținut în urma electrolizei s-a hidrolizat total prin refluxare timp de 2 h cu o soluție concentrată de NaOH, apoi s-a acidulat cu HCl ($pH < 1$). Amestecul de acizi (adipic și sebacic) rezultați din hidroliză s-a dozat prin determinarea indicelui de aciditate.

## Rezultate și discuții

### *Alegerea compoziției electrolitului*

S-au efectuat electrolize preparative în metanol cu diferite conținuturi de apă. Realizarea electrolizei în mediu anhidru nu este indicată datorită conductibilității specifice mici a soluției de electrolit, ceea ce duce la o tensiune mare pe baie în timpul electrolizei. De aceea adaosuri mici de apă au un efect favorabil. Acestea nu trebuie să depășească însă 5%, deoarece în acest caz sunt favorizate reacțiile secundare la electrozi, ceea ce duce la o scădere a randamentului în dimetilsebacat [3].

Din figura 2 se observă că desfășurarea electrolizei într-un solvent metanolic cu 1% apă în absența monometiladipatului (în exemplul dat la $Q > 130$ C) duce la o creștere continuă a tensiunii pe baie. Explicația acestei creșteri constă în faptul că descărcarea anionilor de monometiladipat este însoțită de o descărcare simultană a ionilor de hidrogen din apă la catod.

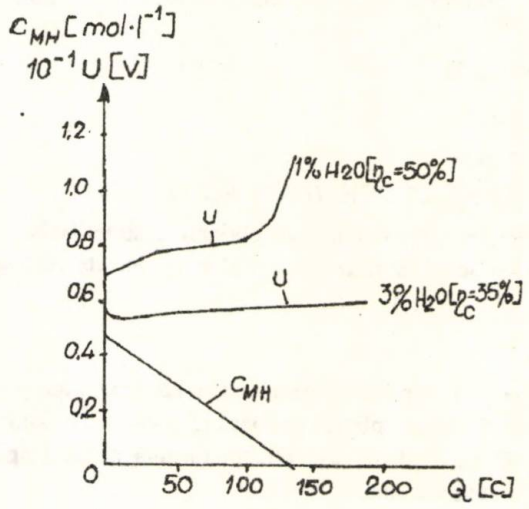



Fig. 2. Variația tensiunii pe baie ($U$) în decursul electrolizei la diferite cantități de apă în electrolit:
$c_{MH}$ = concentrația de MH;
$Q$ = cantitatea de electricitate folosită în electroliză

Aceasta duce la alcalinizarea continuă a electrolitului și este urmată de o absorbție mai puternică a $CO_2$ degajat la anod. Din reacția dintre NaOH și $CO_2$ rezultă $NaHCO_3$. Acesta precipită în solventul metanolic și provoacă creșterea tensiunii pe baie și înfundarea spațiilor interelectrodice [2]. De aceea este recomandabil ca electroliza să nu se desfășoare în mediu alcalin și să se oprească la epuizarea MH.

Din motivele prezentate s-a ales ca electrolit o soluție metanolică conținând MH, MNa de diferite concentrații și apă (1% în volum).

### *Parametrii urmăriți în decursul electrolizei*

Pe parcursul fiecărei electrolize s-au măsurat următorii parametrii: tensiunea pe baie, cantitatea de electricitate consumată, concentrația de MH și concentrația de DMS. Acești parametrii s-au analizat în funcție de cantitatea de electricitate consumată, calculată din produsul intensitate de curent x timp.

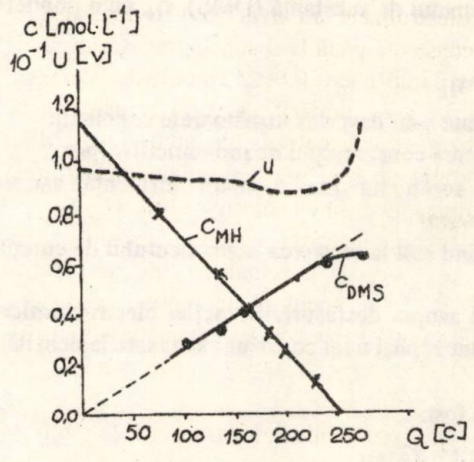



Fig. 3. Variația parametrilor U, $c_{MH}$, $c_{DMS}$ în decursul unei electrolize

Un exemplu este prezentat în figura 3, pentru $t$ = 32°C; $j$ = 85 mA cm$^{-2}$; $c_{MH}$ = 1,16 M; $c_{MNa}$ = 0,14 M. Din acest exemplu se observă că tensiunea pe baie este minimă în momentul trecerii de la mediul acid la mediul bazic, dar întotdeauna mai mare de 5 V, cât este diferența de potențial dintre cei doi electrozi la această densitate de curent calculată din curbele de polarizare [5]. Rezultă că la electroliza soluției metanolice de monometiladipat pierderile ohmice de tensiune sunt mari.

Din figura 3 se observă scăderea concentrației acidului (MH) proporțional cu cantitatea de electricitate trecută. În mediu acid, concentrația de DMS crește direct proporțional cu cantitatea de electricitate trecută, iar în mediu alcalin tinde să rămână constantă. Pentru acest motiv este indicat să se oprească electroliza la trecerea în mediu alcalin. Electroliza a avut loc până la o concentrație de monoester liber de 0,0025 mol/l.

*Programare experiment*

În scopul găsirii unor condiții optime de obținere a DMS pe cale electrochimică s-a efectuat un algoritm de căutare a optimului, pentru variabilele experimentale urmărite în laborator. Ca variabile independente s-au ales:

$x$ - concentrația monometiladipatului de sodiu, mol/l;

$y$ - concentrația de monometiladipat, mol/l;

$z$ - densitatea de curent anodic, mA/cm$^2$;

$t$ - temperatura, °C.

Limitele de variație ale acestor parametri, impuse de caracteristicile sistemului studiat, au fost următoarele:

$0 < x < 1,5$; $0,1 < y < 0,5$; $30 < z < 100$; $20 < t < 64$.

Coordonatele punctului central au fost:

$x_0 = 0,3$; $y_0 = 0,75$; $z_0 = 65$; $t_0 = 42$,

iar intervalele de variație au fost:

$\delta x = 0,1$; $\delta y = 0,35$; $\delta z = 20$; $\delta t = 10$.

Coordonatele experiențelor sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

VALORILE PARAMETRILOR $x$, $y$, $z$, $t$ ÎN ELECTROLIZE

| Nr. crt. | $x$, mol/l | $y$, mol/l | $z$, mA/cm$^2$ | $t$, °C | $\eta_s$, , % | $\eta_c$, , % | $\eta$, , % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,2 | 0,4 | 45 | 32 | 35,6 | 46,9 | 39,4 |
| 2 | 0,2 | 0,4 | 85 | 52 | 52,6 | 39,2 | 48,1 |
| 3 | 0,2 | 1,1 | 45 | 52 | 38,2 | 58,3 | 44,9 |
| 4 | 0,4 | 0,4 | 45 | 52 | 62,0 | 47,8 | 57,3 |
| 5 | 0,4 | 0,4 | 85 | 32 | 58,2 | 41,8 | 52,7 |
| 6 | 0,2 | 1,1 | 85 | 32 | 43,8 | 65,5 | 51,0 |
| 7 | 0,4 | 1,1 | 85 | 52 | 75,0 | 65,3 | 71,8 |
| 8 | 0,4 | 1,1 | 45 | 32 | 42,2 | 60,6 | 48,3 |

Funcţia scop, $\eta$, s-a considerat a fi formată din randamentul de substanţă (DMS), $\eta_s$, cu o pondere de 2/3 şi din randamentul de curent, $\eta_c$ cu o pondere de 1/3:

$$\eta = 2/3 \times \eta_s + 1/3 * \eta_c$$

Din analiza rezultatelor obţinute în electrolizele efectuate s-au desprins următoarele concluzii:

- randamentele de curent şi de substanţă cresc cu creşterea concentraţiei de monometiladipat;
- creşterea concentraţiei monometiladipatului de sodiu nu are o mare influenţă asupra randamentului de substanţă;
- creşterea temperaturii favorizează procesul, contribuind atât la creşterea randamentului de curent, cât şi de substanţă;
- creşterea densităţii de curent are un efect favorabil asupra desfăşurării reacţiei electrochimice. Creşterea densităţii de curent este limitată, deoarece anozii sunt supuşi unei coroziuni avansate la densităţi de curent şi tensiuni mari.

Coordonatele punctului de optim în această căutare au fost:

$$x = 0,4;\ y = 1,1;\ z = 85;\ t = 52$$

Acestor parametri le corespund valori ridicate ale randamentelor de substanţă şi de curent: $\eta_s$ = 75%; $\eta_c$ = 65% şi o valoare a funcţiei obiectiv: $\eta$ = 72%. Aceste valori sunt comparabile cu cele raportate în literatură [3]. Parametrii optimi obţinuţi şi dependenţele stabilite pot constitui date necesare proiectării unei instalaţii pentru obţinerea electrochimică a dimetilsebacatului.

## Concluzii

S-au efectuat electrolize preparative pentru obţinerea dimetilsebacatului pornind de la monometiladipat prin dimerizare anodică Kolbe. Electrolitul a conţinut monometiladipat de sodiu, monometiladipat liber, metanol şi apă (1% în volum). Electrolizele s-au condus până la epuizarea monometiladipatului, pentru a asigura o funcţionare continuă a electrolizorului evitând creşterea tensiunii pe baie şi înfundarea spaţiilor interelectrodice.

S-a efectuat o programare de experiment în vederea stabilirii parametrilor optimi ai procesului. Parametrii variaţi au fost: concentraţia de monometiladipat de sodiu, concentraţia de monometiladipat, densitatea de curent anodic şi temperatura. Funcţia scop s-a considerat a fi formată din randamentul de substanţă (DMS) cu o pondere de 2/3 şi din randamentul de curent cu o pondere de 1/3. Rezultatele obţinute au arătat că reacţia electrochimică este favorizată de creşterea concentraţiei de monometiladipat şi de creşterea densităţii de curent anodic şi a temperaturii. S-au stabilit coordonatele punctului de optim al căutării, care reprezintă condiţiile cele mai favorabile de obţinere a dimetilsebacatului în celula de electroliză de laborator.

S-au obţinut valori ridicate ale randamentelor de curent şi de substanţă, apropiate de cele existente în literatură. Parametrii optimi obţinuţi şi dependenţele stabilite pot constitui date necesare proiectării unei instalaţii pentru obţinerea electrochimică a dimetilsebacatului.

## Bibliografie


1. VASSILIEV, Yu. B., KOVSMAN, E. P. şi FREIDLIN, G.I., Electrochim. Acta, **27**, nr. 7, 1982, p. 937, 953
2. KAMNEVA, A.I., FIOSHIN, M. Ia., KAZAKOVA, I. şi ITENBERG, Ş.M., Neftehimia, **2**, nr. 4, 1962, p. 550
3. TOMILOV, A.P., FIOSHIN, M.Ia. şi SMIRNOV, V.A., Electrohimiceskii Sintez Organiceskih Vescestv, Himia Leningrad, 1976, p. 302
4. SULIJENKO, G.I., KOVSMAN, E.P. şi FREIDLIN, G.I., Electrohimia, **21**, 1985, p. 195
5. UNGUREANU, M., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1988
6. MAC MAHON, J.D. şi RUSSEL, L.E., Chem. Industries, **57**, 1945, p. 462, cf. Chem. Abstr. 40, 1946, p. 830
7. STERNBERG, S., UNGUREANU, M. şi ROŞCA, S., Rev. Roum. Chim., 1991, **36**, nr. 1-3, p. 25


Intrat în redacţie: 18 III 1994

FLORENTINA AVRAMESCU

# Activitatea catalizatorului $P_2O_5$-$SiO_2$ în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. V

C.Z.: 547.315.2

*The activity of $P_2O_5$-$SiO_2$ ($P_2O_5/SiO_2$ = 0,5) catalyst in the synthesis of isoprene by decomposition reaction of dimethyldioxane was presented as function of thermal treatment conditions and operation parameters. The comparative analysis with experimental data for catalyst by equimolecular composition shows a good correlation between activating conditions - composition - activity.*

Catalizatorii silicofosfatici de tipul $P_2O_5$-$SiO_2$ sunt activi şi selectivi în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului (DMD) cu formare de izopren [1-3].

În lucrarea [3] s-a studiat activitatea catalizatorului cu compoziţie echimoleculară obţinut din hidrosol de silice şi acid fosforic, activat prin calcinare la 800°C.

În această lucrare sunt prezentate date de activitate a catalizatorului cu compoziţia exprimată prin raportul molar al componentelor, $P_2O_5/SiO_2$ = 0,5, urmărind performanţele acestuia în sinteza izoprenului (randament şi selectivitate) comparativ cu catalizatorii studiaţi anterior.

Partea experimentală, ce cuprinde prepararea catalizatorului, efectuarea reacţiei şi analiza cromatografică a produşilor de reacţie, a fost prezentată în lucrarea [2].

**Rezultate şi discuţii**

Catalizatorul pe bază de fosfat de siliciu preparat în laborator, de compoziţie $P_2O_5/SiO_2$ = 0,5 (raport molar) a fost testat în reacţia de descompunere a dimetildioxanului la izopren, în scopul de a urmări influenţa condiţiilor de activare prin tratament termic şi a unor parametri de lucru asupra activităţii.

*Influenţa tratamentului termic*

Pentru a urmări influenţa tratamentului termic asupra activităţii, s-au testat, în aceleaşi condiţii de reacţie, catalizatorii calcinaţi la temperaturi diferite, 800 şi 960°C şi timp diferit (2 şi 10 h).

Calcinarea catalizatorilor s-a efectuat la temperaturi ridicate, deoarece se ştie că interacţia silicei cu acidul fosforic este favorizată de temperaturi cât mai mari pentru a reduce aciditatea liberă care determină reacţii secundare cu depunere de cocs pe catalizator. În acelaşi sens acţionează şi durata mai mare de calcinare, în cazul unei temperaturi mai coborâte.

Rezultatele experimentale obţinute pentru trei situaţii diferite de activare termică, în aceleaşi condiţii de reacţie (temperatură, viteză volumară, raport volumar DMD/$H_2O$), pentru durata reacţiei de o oră, sunt prezentate în tabelul 1, din distribuţii cromatografice ale produsului de reacţie. Se observă valori apropiate ale cantităţii de izopren format indiferent de condiţiile de calcinare, în timp ce DMD netransformat creşte cu creşterea temperaturii sau a duratei de calcinare. Izobutena, produs secundar al reacţiei, creşte puţin în acelaşi sens. Procentul de produşi secundari însumaţi scade odată cu creşterea temperaturii sau a timpului de calcinare.

Prof. dr. FLORENTINA AVRAMESCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

**Tabelul 1**

DATE DE ACTIVITATE ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE TRATAMENT TERMIC - DIN DISTRIBUȚII CROMATOGRAFICE

Catalizator: $P_2O_5$-$SiO_2$ (R.m. = 0,5)

$T_r = 200°C$, $V_v = 0,7\ h^{-1}$, $R_{vol}$ DMD/$H_2O$ = 1/2,4, $t_r = 1$ h

| Nr. crt. | Tratament termic, T°C/timp, h | Distribuție cromatografică | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | izobutenă | izopren | DMD netransformat | suma produșilor secundari |
| 1 | 800 /2 h | 1,80 | 81,00 | 4,05 | 14,90 |
| 2 | 800/10 h | 1,90 | 79,72 | 11,74 | 8,52 |
| 3 | 960 /2 h | 2,05 | 80,51 | 9,95 | 9,50 |

Pentru durata reacției de 3 h (asemănător procedeului industrial) rezultatele experimentale sunt prezentate, în tabelul 2, sub formă de randament, conversie și selectivitate.

**Tabelul 2**

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA ACTIVITĂȚII CATALIZATORULUI $P_2O_5$-$SiO_2$ (R.m. = 0,5)

$T_r = 200°C$, $V_v = 0,7\ h^{-1}$, $R_{vol}$ DMD/$H_2O$ = 1/2,4, $t_r = 3$ h

| Nr. crt. | Tratament termic | $C_{DMD}$, % moli | $R$, % moli | $S$, % moli |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 800°C / 2 h | 91,61 | 63,75 | 69,58 |
| 2 | 800°C/10 h | 87,82 | 64,79 | 73,70 |
| 3 | 960°C / 2 h | 92,52 | 66,33 | 71,70 |

$C_{DMD}$ - conversia dimetildioxanului, $R$ - randament în izopren, $S$ - selectivitate

Se constată valori mari ale conversiei dimetildioxanului, randamentul în izopren crește puțin cu timpul și temperatura de calcinare, la fel selectivitatea care prezintă o valoare ceva mai mare în cazul calcinării la 800°C/10 h.

S-a urmărit și influența tratamentului termic asupra depunerilor de cocs pe catalizator. Alături de produsul principal de reacție, izoprenul, se formează o serie de produși secundari prin reacția de cracare a DMD, reacții de polimerizare, condensare a izoprenului, a formaldehidei rezultate, cu depuneri de cocs și gudron, care influențează selectivitatea și durata de viață a catalizatorului.

În tabelul 3 este prezentată variația conținutului de cocs (% gr.) determinat gravimetric (prin ardere în cuptor la 500°C după uscarea catalizatorului la aproximativ 200°C pentru eliminarea umidității și a volatilelor), în funcție de condițiile de activare prin tratament termic.

**Tabelul 3**

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA DEPUNERILOR DE COCS

$T_r = 200°C$, $V_v = 0,7\ h^{-1}$, $t_r = 3$ h

| Nr. crt. | Tratament termic | Cocs, % gr. |
|---|---|---|
| 1 | 800C° / 2 h | 11,73 |
| 2 | 800°C/10 h | 4,82 |
| 3 | 960° C/ 2 h | 4,59 |

Se constată o diminuare importantă a depunerilor de cocs odată cu creşterea temperaturii de calcinare; pentru calcinarea la 800°C/10 h şi 960°C/2 h procentul de cocs, ca valoare, este foarte apropiat, aşa cum era de aşteptat.

*Activitatea catalizatorului $P_2O_5$-$SiO_2$ ($T_c$ = 800°C/10 h)*

S-a testat în continuare catalizatorul ($P_2O_5$ / $SiO_2$ = 0,5) activat termic la 800°C timp de 10 h, mai avantajos datorită temperaturii de calcinare mai mici (faţă de 960°C).

Având în vedere durata mare a ciclului de reacţie de 3 h în procedeul industrial cu catalizator de fosfat de calciu, s-a urmărit influenţa timpului asupra activităţii efectuând reacţia la 1, 2 şi 3 h.

Din datele prezentate în figura 1 se constată o variaţie mai puţin semnificativă a conversiei DMD şi a randamentului în izopren care creşte uşor cu timpul de reacţie; o influenţă mai mare a timpului de reacţie se constată în cazul selectivităţii.

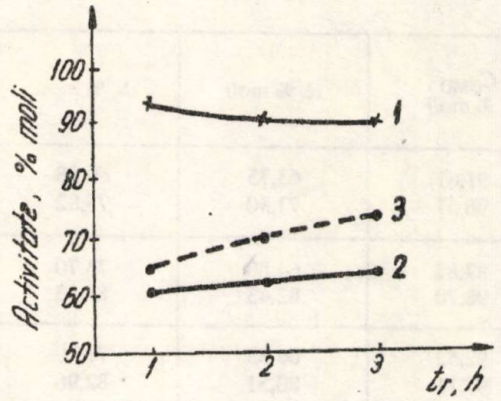



Fig. 1. Variaţia activităţii cu timpul de reacţie:
$T_r$ = 200°C; $V_v$ = 0,7 $h^{-1}$; $R_{vol}$ DMD/$H_2O$ = 1/2,4
*1* - conversia DMD; *2* - randament în izopren;
*3* - selectivitate

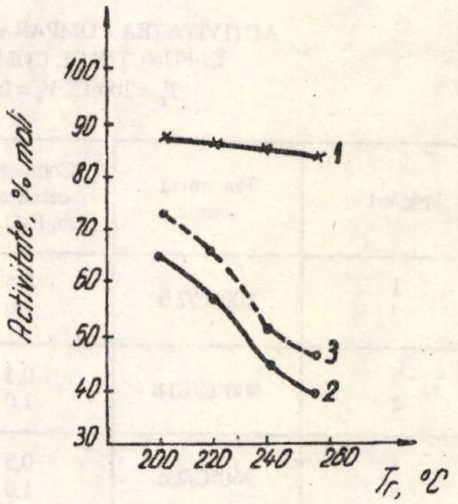



Fig. 2. Variaţia activităţii cu temperatura de reacţie:
$V_v$ = 0,7 $h^{-1}$; $R_{vol}$ DMD/$H_2O$ = 1/2,4; $t_r$ = 3 h
*1* - conversia DMD; *2* - randament în izopren;
*3* - selectivitate

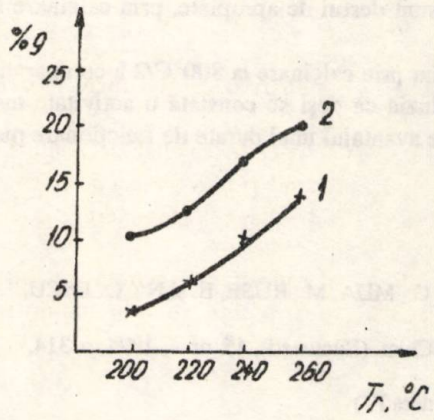



Fig. 3. Influenţa temperaturii de reacţie asupra formării produşilor secundari:
$V_v$ = 0,7 $h^{-1}$; $t_r$ = 3 h
*1* - izobutenă; *2* - suma produşilor secundari

Dacă se compară aceste rezultate cu cele ale catalizatorului cu compoziţie echimoleculară [3], unde randamentul şi selectivitatea scad cu durata de reacţie, se constată că la un conţinut mai mic de acid fosforic ($P_2O_5$/$SiO_2$ = 0,5) activitatea este ceva mai mică şi timpul are o influenţă mai mică asupra randamentului în izopren; pe de altă parte, creşte selectivitatea pe seama reducerii reacţiilor secundare.

Variaţia activităţii cu temperatura de reacţie, în domeniul 200-260°C, menţinând ceilalţi parametri constanţi şi durata reacţiei de 3 h, este prezentată în figura 2. Se constată o scădere a activităţii, respectiv a randamentului în izopren şi a selectivităţii, cu creşterea temperaturii de reacţie. Conversia dimetilsiloxanului prezintă valori ridicate şi o uşoară scădere cu temperatura.

În acelaşi sens, prin observarea calitativă a catalizatorului uzat după reacţie, se constată că, odată cu creşterea temperaturii de reacţie, scad şi depunerile de cocs. De menţionat, că un fenomen asemănător se constată şi la catalizatorul calcinat la 960°C/2 h, ca şi la cel cu compoziţie echimoleculară studiat anterior [3].

O explicaţie este aceea că odată cu creşterea temperaturii este favorizată reacţia secundară de cracare a DMD cu formare de izobutenă. Aceasta se constată din figura 3 unde se prezintă variaţia cu temperatura a conţinutului de izobutenă, precum şi a conţinutului total de produşi secundari rezultaţi (% gr.) din distribuţii cromatografice.

*Activitatea comparativă a catalizatorilor $P_2O_5$-$SiO_2$*

Performanţele catalizatorilor în funcţie de condiţiile de activare termică trebuie privite în corelaţie şi cu compoziţia acestora.

Astfel, este interesant de comparat activitatea catalizatorilor de tip $P_2O_5$ - $SiO_2$ şi anume a celui studiat în această lucrare (R.m. $P_2O_5/SiO_2$ = 0,5) cu cel cu compoziţie echimoleculară, studiat în lucrarea [2]; analiza comparativă poate constitui o concluzie a studiului efectuat.

Astfel, din datele prezentate în tabelul 4, se constată că pentru aceleaşi condiţii de tratament termic, activitatea cea mai bună (în ceea ce priveşte randamentul şi selectivitatea) o prezintă catalizatorul cu un conţinut mai mare de acid fosforic; diferenţa de activitate este însă ceva mai mică în cazul calcinării la 800°C timp de 2 h.

**Tabelul 4**

ACTIVITATEA COMPARATIVĂ A CATALIZATORULUI $P_2O_5$-$SiO_2$
ÎN FUNCŢIE DE COMPOZIŢIE ŞI TRATAMENT TERMIC
$T_r$ = 200°C, $V_v$ = 0,7 $h^{-1}$, $R_{DMD}/H_2O$ = 1/2,4, $t_r$ = 3 h

| Nr. crt. | Tratament termic | Compoziţie catalizator R.m. $P_2O_5/SiO_2$ | $C_{DMD}$, % *moli* | *R*, % moli | *S*, % moli |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 800°C/2 h | 0,5 | 91,61 | 63,75 | 69,58 |
| 2 | | 1,0 | 96,67 | 73,30 | 75,82 |
| 3 | 800°C/10 h | 0,5 | 87,82 | 64,80 | 73,70 |
| 4 | | 1,0 | 98,70 | 82,43 | 83,55 |
| 5 | 960°C/2 h | 0,5 | 92,52 | 66,33 | 71,70 |
| 6 | | 1,0 | 97,11 | 80,51 | 82,96 |

Pentru aceeaşi compoziţie a catalizatorului apar diferenţe de activitate în funcţie de condiţiile de activare termică. Astfel, pentru o compoziţie echimoleculară se observă o creştere a randamentului şi a selectivităţii odată cu creşterea timpului de calcinare de la 2 la 10 h la 800°C; aceeaşi creştere se constată şi la creşterea temperaturii de calcinare de la 800 la 960°C timp de 2 h.

Pentru catalizatorul $P_2O_5$-$SiO_2$ (R.m. = 0,5) rezultatele sunt destul de apropiate, prin calcinare la 800°C indiferent de timp (2 sau 10 h).

Dacă se ţine seama şi de depunerile mai mici de cocs, chiar prin calcinare la 800°C/2 h comparativ cu cel cu compoziţie echimoleculară, se poate ajunge la concluzia că deşi se constată o activitate mai scăzută, catalizatorul cu un conţinut mai mic de acid fosforic are avantajul unei durate de funcţionare mai mare, fără o scădere semnificativă a selectivităţii.

## Bibliografie


1. ŞERBAN, O., AVRAMESCU, F., BĂRBULESCU, V., NEDELCU, G., MIJA, M., RUSE, E. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 7, 1985, p. 594
2. AVRAMESCU, F., BĂRBULESCU, V. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 4, 1994, p. 314, (nota III)
3. AVRAMESCU, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 6, 1994, p. 455, (nota IV)


Intrat în redacţie: 1.II.1994

ALEXANDRU SZEP
GHEORGHE MIHĂILĂ

# Cercetări privind obţinerea concomitentă a clorurii de amoniu şi a carbonatului acid de sodiu *

C.Z.: 546.561.131:661.321

*The coordinates for a cyclic process to simultaneously obtain ammonium chloride and acid sodium carbonate, were established by using the graphical and graphical-analytical method to study the equilibrium 1-s in the double-change quaternary systems (1) and (9). Drawn to laboratory state, the salification procedure proved reliable both by the parameters achieved and by the quality of the phases thus got. It was proved that the salification with crystalized salt allows the ammonium chloride separation at yields close to the theoretical ones (59.28 versus 61.663%). The crystalized ammonium chloride is of technical grade quality, having a min. 98.1% % $NH_4Cl$ content after washing.*

Industria sodei calcinate din ţara noastră, cu o tradiţie de aproape 100 de ani, se confruntă în prezent, pe lângă o drastică scădere a cererii pieţei şi cu o serie de restricţii ecologice, cauzate de alinierea României la legislaţia europeană. Dacă în prezent cei peste 8,5 $m^3$ soluţie reziduală/t sodă [1-3] deversaţi în râurile interioare nu prezintă un pericol de poluare, datorită folosirii incomplete a capacităţilor de producţie, obiectivele viitoare de relansare a producţiei se lovesc, din ce în ce mai pregnant, de normativele europene de protecţie a mediului. Ca urmare, viitorul acestei industrii depinde în cea mai mare măsură de modul în care specialiştii din cercetare şi producţie reuşesc să înlocuiască vechiul procedeu Solvay cu unul nou sau cel puţin modificat, care să răspundă exigenţelor ecologice şi economice.

Una din posibilităţile de modificare a procedeului clasic în scopul diminuării sau chiar eliminării poluării o reprezintă deschiderea ciclului amoniacului cu obţinerea concomitentă de sodă şi clorură de amoniu [4-10].

Aplicarea noilor preocedee elaborate este blocată atât de cererea redusă faţă de clorura de amoniu, cât şi de faptul că, soda calcinată, singură, nu poate suporta cheltuielile suplimentare energetice, materiale şi de exploatare ale noilor linii. Din acest motiv, în puţine ţări s-au găsit resursele necesare implementării noilor procedee de fabricare a sodei sintetice. Experienţa acestor linii tehnologice noi arată însă că, o bună parte din cheltuielile suplimentare, sunt recuperabile prin creşterea productivităţii reactoarelor de carbonatare şi calcinare [11,1,2].

Plecând de la semnalele pozitive obţinute în liniile tehnologice modificate -Dual, New Asahi şi AZKO- numeroase colective de cercetare tehnologică şi-au reluat studiile teoretice şi experimentale pe cele trei direcţii principale de îmbunătăţire a tehnologiei clasice şi anume:

- deschiderea ciclului amoniacului cu obţinerea clorurii de amoniu cu sau fără reprocesarea ulterioară a acestuia;
- prelucrarea soluţiei reziduale cu obţinerea de diverse sorturi de clorură de calciu;
- găsirea unui înlocuitor al amoniacului care să asigure un grad mult mai mare de utilizare a componenţilor materiilor prime.

În acest context, lucrarea de faţă prezintă rezultatele studiului teoretic şi experimental consacrat elaborării unui proces tehnologic de obţinere concomitentă a clorurii de amoniu şi a bicarbonatului de sodiu.

* Lucrare prezentată la Simpozionul jubiliar "75 de ani de învăţământ chimic românesc la Alma Mater Napocensis", Cluj-Napoca, 20-21 mai 1994

Prof.dr.ing.ALEXANDRU SZEP, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială
Prof.dr.ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Universitatea "Al. I.Cuza", Iaşi, Facultatea de Chimie

**Elaborarea schemei bloc a procesului tehnologic**

Lucrările anterioare consacrate analizei procesului de cristalizare a clorurii de amoniu din soluția mamă, I, de la separarea carbonatului acid de sodiu [4-8] au subliniat că sarea se poate obține printr-un proces combinat de evaporare și răcire avansată. Cu excepția procesului combinat, cu sau fără recirculare a soluțiilor mame [4, 7, 8], procedeele bazate pe cristalizarea prin răcire nu asigură obținerea clorurii de amoniu în cantitate egală cu cea a carbonatului acid de sodiu, separat din suspensia de la carbonatare. Caracterul puternic agresiv al componenței soluției mame, I, mai ales la temperaturi ridicate, precum și consumul specific ridicat de energie termică fac ca procedeele evaporative de obținere a clorurii de amoniu să fie abandonate în favoarea unor procedee bazate pe salefiere. Studiul teoretic și experimental al salefierii clorurii de amoniu din soluția mamă I evidențiază că, în condițiile parametrilor soluției, adică $R$=200, $T$=303 K și compoziție eutonică, separarea ei în cantitate echivalentă cu carbonatul acid de sodiu nu este posibilă, chiar dacă se combină salefierea cu răcirea.

Pentru a realiza cristalizarea clorurii de amoniu în cantitatea dorită, se impune ca salefierea să fie precedată de coborârea gradului de carbonatare, $R$, de la 200 la 100, printr-o amonizare prealabilă. În această situație salefierea se poate studia apelând la echilibrul *I-s* al sistemului de dublu schimb:

$$(NH_4)CO_3 + 2NaCl \rightleftharpoons 2NH_4Cl + Na_2CO_3//H_2O \qquad (1)$$

Folosirea clorurii de sodiu ca salefiant sub forma sării geme purificate sau a sării cristalizate asigură, pe lângă separarea clorurii de amoniu, obținerea și a unei soluții bogate în clorură de sodiu, care poate constitui materie primă în etapa de obținere a carbonatului acid de sodiu. Utilizarea soluției mame II ca sursă de clorură de sodiu în faza de amonizare și carbonatare, duce la un procedeu ciclic, prezentat în figura 1, având două procese distincte, unul în care se obține carbonatul acid de sodiu și altul în care se cristalizează clorura de amoniu.

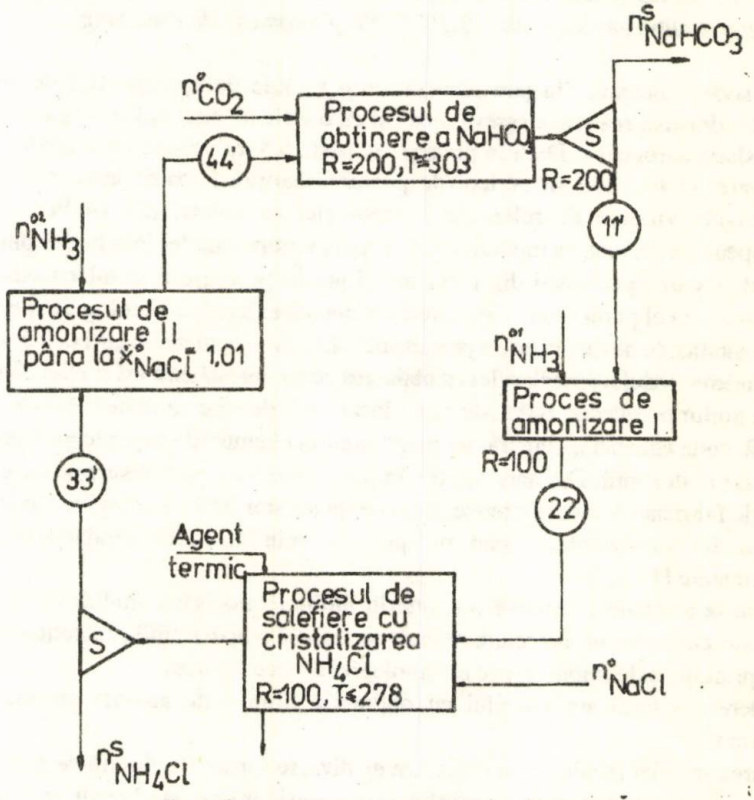



Fig.1. Schema bloc a procesului tehnologic

Recircularea soluției mame II, respectiv înlocuirea ciclului secționat al amoniacului cu unul al sodiului, impune ca în procesul global să se respecte condiția de ciclu simetric, dată de relația:

$$n^o_{NaCl} = n^o_{CO_2} = n^o_{H_2O} = \left(n^{o1}_{NH_3} + n^{o2}_{NH_3}\right) = n^s_{NH_4Cl} = n^s_{NaHCO_3} \qquad (2)$$

**Stabilirea parametrilor procedeului ciclic**

În vederea stabilirii parametrilor procedeului ciclic, în condițiile respectării relației (2), s-a apelat la studiul echilibrului *I - s* în sisteme cuaternare de dublu schimb, la $R = 200$ și $R = 100$. Utilizând datele de literatură [1, 3, 12, 13] și folosind metodele grafice [12, 14] și grafoanalitice [2, 14, 15] s-a studiat atât etapa de salefiere, cât și cea de amonizare-carbonatare. Calculele s-au făcut considerând cunoscută compoziția și temperatura soluției mame I. Astfel, s-a considerat soluția 11' de compoziție $X^I_{Na} = 0{,}1433$; $X^I_{Cl^-}=0{,}865$ și $X^I_{H2O} = 6{,}244$ având $T = 303$ K și $R = 200$. În scopul determinării compoziției soluției rezultate în urma amonizării soluției 11' s-a descris procesul prin ecuațiile:

$$[NaCl + NH_4Cl + NH_4HCO_3 + H_2O]_{1,11'} + [HN_3]_g \rightarrow [NaCl + (NH_4)_2CO_3 + NH_4Cl + H_2O]_{LQQ'} \quad (3)$$

$$NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3 \quad (4)$$

Folosind metoda bilanțului de materiale s-au stabilit relațiile de calcul al compoziției soluției amonizate:

$$X^Q_{Na^+} = \frac{X^I_{Na^+}}{X^I_{Cl^-} + (1 - X^I_{Na^+}) \dfrac{M_{(NH_4)_2CO_3}}{E_{(NH_4)_2CO_3}}} \quad (5)$$

$$X^Q_{Cl^-} = \frac{X^I_{Cl^-}}{X^I_{Cl^-} + (1 - X^I_{Na^+}) \dfrac{M_{(NH_4)\ CO_3}}{E_{(NH_4)_2CO_3}}} \quad (6)$$

$$X^{Q'}_{H_2O} = \frac{X^I_{H_2O}}{X^I_{Cl^-} + (1 - X^I_{Na^+}) \dfrac{M_{(NH_4)_2CO_3}}{E_{(NH_4)_2CO_3}}} \quad (7)$$

Cunoscând compoziția soluției amonizate $QQ'$ s-a trecut la analiza procesului de salefiere. În acest scop s-a construit diagrama de calcul pe baza datelor de echilibru la 273 și la 278 K. Reprezentând punctul $QQ'$ (fig.2), s-a constatat că prin răcirea soluției se poate separa o parte mică de clorură de amoniu conform conodei $AQL_1$.

Salefierea clorurii de amoniu cu clorură de sodiu, având două procese distincte și anume, dizolvarea sării și separarea clorurii de amoniu, este reprezentată în diagrama de calcul prin conodele $QP_iB$ și $CP_iL_i$.

Folosind regula pârghiei, condiția de ciclu simetric redată de relația (2), devine:

$$n^o_{NaCl} = n^Q_{TS}\frac{\overline{QP_i}}{\overline{BP_i}} = n^S_{NH_4Cl} = n^Q_{TS}\left(1 + \frac{\overline{QP_i}}{\overline{BP_i}}\right)\frac{\overline{L_iP_i}}{\overline{CL_i}} \quad (8)$$

Deplasând punctul $P_i$ pe conoda $BP_iQ$ până la satisfacerea condiției date de relația (8) se determină coordonatele $P_iP_i'$ și $L_iL_i'$.

Pentru o precizie mai mare se poate folosi și metoda analitică, rezolvând la calculator problema pusă, conform schemei logice din figura 3.

Folosind metoda analitică, s-au obținut pentru punctul $L_i$ coordonatele $X^3_{Na^+}=0{,}5237$ și $X^3_{Cl^-}=0{,}7626$.

Proiectând punctul $L_i$ și conoda de separare a clorurii de amoniu $CP_iL_i$, se constată că pentru separarea clorurii, ca fază pură, sistemul $(P_iP_i'')$ trebuie să conțină mai mult apă decât cea care rezultă conform conodei de dizolvare $Q'P_i'B$, fapt ce impune ca înainte de salefiere, punctul soluției inițiale să se deplaseze în $QQ''$ prin diluarea soluției amonizate.

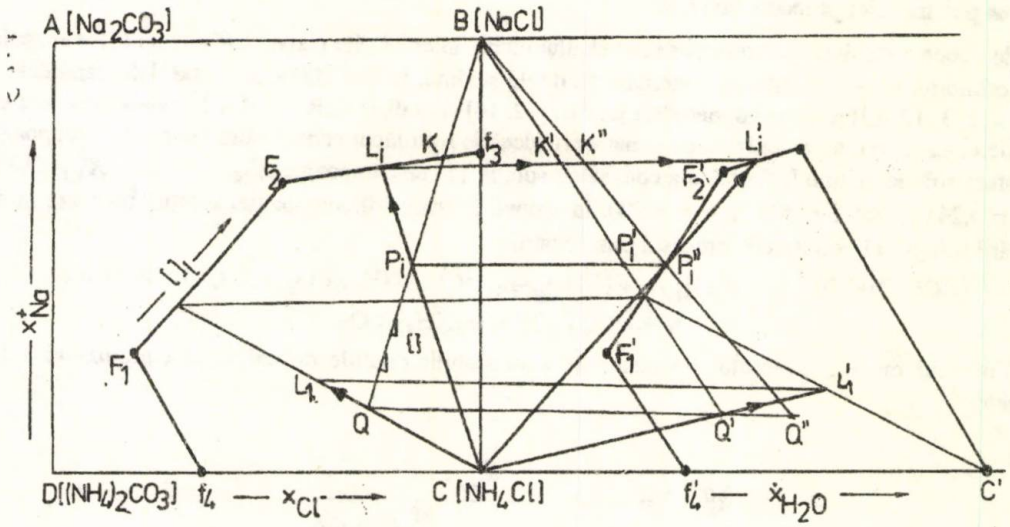



Fig.2. Reprezentarea procesului de salefiere pe diagrama de calcul a sistemului cuaternar de dublu schimb, la $R = 100$

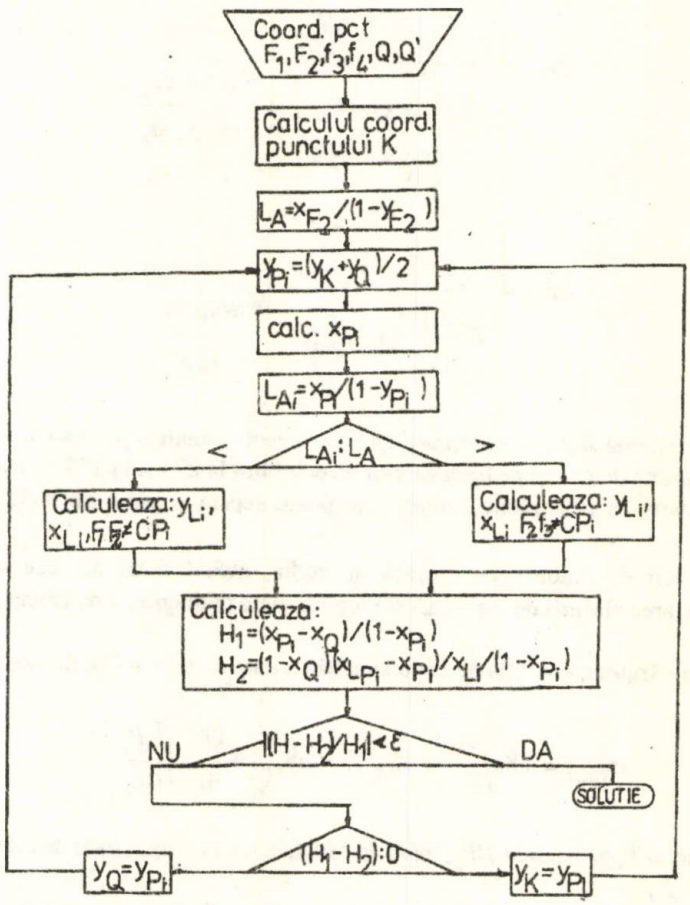



Fig.3. Schema logică de calcul a compoziției în procesul de salefiere

Aplicând metoda bilanțului și pentru celelalte două procese rămase, adică amonizarea II și carbonatarea până la $R = 200$, descrisă de reacția:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl//H_2O \qquad (9)$$

s-a determinat compoziția punctului 44' și s-a verificat punctul inițial *11'*. Rezultatele calculului se prezintă în tabelul 1.

**Tabelul 1**

PARAMETRII PROCEDEULUI CICLIC

| Soluția / Componenții | 11' | 22'(QQ'') | 33'($L_iL_i$') | 44' |
|---|---|---|---|---|
| $X_{Na^+}$ | 0,1433 | 0,1263 | 0,5237 | 0,5237 |
| $X_{Cl^-}$ | 0,8655 | 0,7626 | 0,7626 | 0,7626 |
| $\dot{X}_{H2O}$ | 6,244 | 5,553 | 5,95 | 5,832 |
| Temperatura, K | 303 | ~313 | ≤ 278 | ≤ 313 |

Pe baza datelor calculate s-a întocmit bilanțul teoretic de masă, prezentat în figura 4 și s-a determinat gradul de transformare teoretic în cele două procese componente, obținându-se la carbonatare, $\eta_{Na} = 75,84\%$ și la salefiere, $\eta_{NH4Cl} = 61,66\%$.

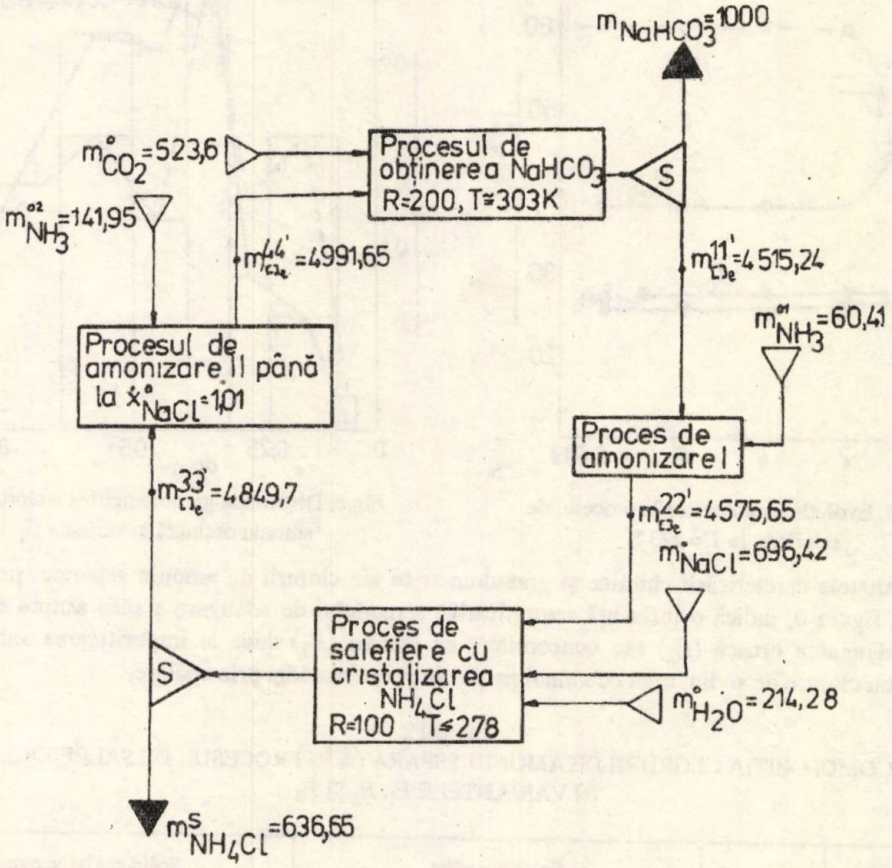



Fig.4. Bilanțul teoretic de masă în procedeul ciclic

**Partea experimentală**

Transpunerea la scară de laborator a procedeului ciclic s-a realizat într-o instalație de sticlă, de mică capacitate, operată discontinuu, pe faze. La studiul procesrelor *1-g* și *1-g-s* s-au folosit reactoare cu barbotare, iar pentru procesul propriu-zis de salefiere, reactor tip vas cilindric cu agitare mecanică. Regimul termic s-a realizat folosind un ultratermostat U-15, pentru temperaturi de peste 293 K și un ultracriostat UK-70 pentru faza de salefiere cu răcire. În toate experiențele, la prepararea soluției 11' s-au utilizat săruri pure, restul produselor utilizate (sarea cristalizată, dioxidul de carbon, amoniacul, carbonatul acid de sodiu) au fost de calitate tehnică.

Cristalizarea clorurii de amoniu prin salefiere s-a realizat în varianta adăugării sării concomitent cu răcirea şi adăugarea sării după realizarea răcirii, cu separare parţială de $NH_4Cl$.

Urmărirea în timp a evoluţiei procesului de salefiere s-a realizat prin prelevarea unor probleme de susapensie, care după separare s-au analizat conform metodelor uzuale[1-3]. După atingerea constanţei amoniacului legat din soluţia mamă II, suspensia s-a separat prin filtrare, o parte din solidul umed s-a îndepărtat şi după uscare la 353 K s-a analizat chimic şi granulometric. Solidul rămas s-a spălat cu soluţie saturată de clorură de amoniu, luat în raport 1:1 faţă de soluţie mamă II şi, după uscare, s-a caracterizat chimic şi granulometric.

**Rezultate şi discuţii**

Evoluţia compoziţiei fazei lichide, prezentată în figura 5, indică faptul că salefierea clorurii de amoniu cu sare cristalizată, având diametrul particulelor sub 0,5 mm se realizează în primele două ore ale procesului. În acest interval are loc scăderea conţinutului de amoniac total, ceilalţi componenţi ($Cl_T$,Td, $CO_{2\,T}$) rămânând practic constanţi.

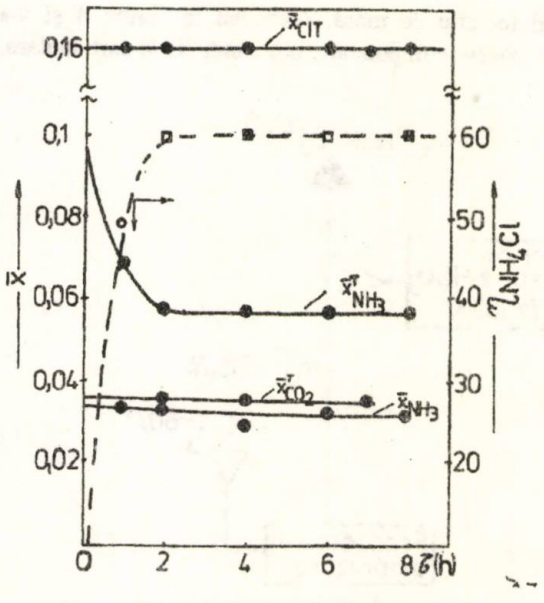



Fig. 5. Evoluţia parametrilor în procesul de salefiere, la $T = 273$ K

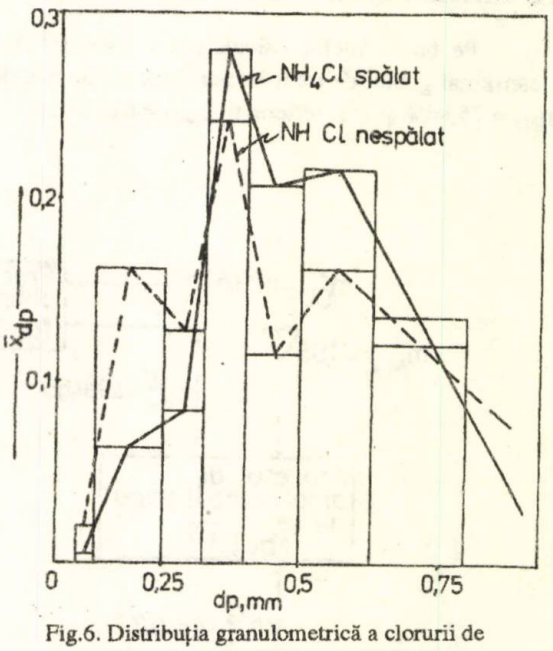



Fig.6. Distribuţia granulometrică a clorurii de amoniu obţinută în varianta $E_1$

Rezultatele carcterizării chimice şi granulometrice ale clorurii de amoniu separate, prezentate în tabelul 2 şi figura 6, indică o influenţă semnificativă a modului de adăugare a sării asupra compoziţiei chimice. Adăugarea bruscă ($E_2$) sau concomitent cu răcirea ($E_3$) duce la impurificarea substanţială a produsului cu clorura de sodiu, ceea ce numai parţial se poate remedia prin spălare.

**Tabelul 2**

COMOPOZIŢIA CLORURII DE AMONIU SEPARATĂ ÎN PROCESUL DE SALEFIERE, ÎN VARIANTELE $E_1$, $E_2$ ŞI $E_3$

| Componenţii | U.M. | Solid nespălat | | | Solid spălat şi uscat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ | $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ |
| $NH_4Cl$ | % | 96,04 | 95,50 | 89,95 | 98,60 | 98,10 | 91,37 |
| NaCl | % | 4,18 | 5,48 | 9,75 | 1,32 | 1,89 | 8,70 |
| Alcalinitate | % | 0,27 | 0,10 | 0,12 | - | - | - |
| Umiditate* | % | 14,47 | 14,30 | 14,70 | - | - | - |

* Raportată la solidul umed

Din punct de vedere al granulaţiei, se constată, din figura 6, că atât solidul nespălat cât şi cel spălat, au dimensiuni relativ mari, circa 50% din ansamblu având peste 315 μm. Spălarea solidului cu soluţie saturată de clorură de amoniu modifică diametrul mediu, micşorându-l de la 397 μm la 338 μm.

În ceea priveşte indicatorii procesului, gradele de separare reale ale clorurii de amoniu, situate în intervalul 59,28 ... 61,0%, sunt apropiate de cel teoretic (61,63%) fapt ce demonstrează că procesul de salefiere este relativ uşor de realizat la parametrii impuşi de condiţia de ciclu simetric(2). Nu acelaşi lucru se poate spune despre procesul de carbonatare, unde în condiţiile unor presiuni reduse, gradul real de carbonatare situat mult sub 200, (circa 187), nu a permis separarea decât a 67,37% din sodiul folosit, ceea ce înseamnă o aproximare de numai 89% a condiţiei de ciclu simetric. Pentru a mări gradul de utilizare a sodiului se propune realizarea acestui proces la o presiune ridicată.

## Concluziii

Folosind metoda grafică şi grafo-analitică în studiul echilibrului *1-s* în procesul de salefiere a clorurii cu sare cristalizată s-au elaborat parametrii unui procedeu ciclic de obţinere concomitentă a clorurii de amoniu şi a carbonatului acid de sodiu în stare solidă.

Transpunerea la scară de laborator a proceselor componente ale procedeului ciclic a evidenţiat:

- procesul de salefiere cu sare cristalizată se poate realiza relativ simplu la parametrii calitativi şi cantitativi impuşi de condiţia de ciclu simetric, cu condiţia ca solidul folosit să fie adăugat în porţiuni mici şi abia după apariţia germenilor/cristalelor de clorură de amoniu;
- deoarece carbonatarea la presiune atmosferică nu a asigurat decât 89% din gradul teoretic de utilizare a sodiului impus de condiţia de ciclu simetric, aceasta va trebui condusă la o presiune cel puţin egală cu cea din actualele linii de sodă;
- clorura de amoniu şi carbonatul acid de sodiu obţinute la scară de laborator după procedeul menţionat, sunt similare produselor tehnice actuale.

## Bibliografie


1. FILIPESCU, L., Tehnologia produselor sodice şi clorosodice, I, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1984
2. LEONTE, C., SZÉP, Al., BALASANIAN, I., IFRIM ,L. şi CALISTRU, C., Tehnologie chimcă anorganică, Ed.Universităţii Tehnice "Gh. Asachi", Iaşi, 1992
3. KRASENINNIKOV, S.A., Tehnologia sodâ, Izd.Himia, Moscova, 1985
4. CALISTRU, C., IFRIM, L., LEONTE, C., SZÉP, Al. şi VASILE, C., Brevet RO 77673/1981
5. CALISTRU, C., SZÉP,Al., IFRIM ,L. şi LEONTE, C., Brevet RO 77664/1981
6. TEODORESCU, R., POTOP, P., IFRIM, L., SZÉP, Al;., LEONTE, C., BĂNĂŢEANU, I., BÂRZU, D., PELEA, I., OGRADIUC, V., şi SOARE, C., Brevet RO 96843/1989
7. CALISTRU,C., IFRIM,L., SZEP, Al. şi LEONTE,C., Rev.Chim.(Bucureşti), **30**, nr. 5, 1979, p. 439
8. CALISTRU, C., IFRIM, L., SZÉP, Al., şi LEONTE, C., Rev.Chim.(Bucureşti), **34**, nr. 7, 1983, p. 625
9. CALISTRU, C., SZÉP, Al., IFRIM, L. şi LEONTE, C., Lucrare prezentată la Sesiunea jubiliară "175 ani de învăţământ tehnic superior în limba română", Iaşi, 10-12 noiembrie 1988, **X**, p. 33
10. SZÉP, Al., IFRIM,L., şi SMOCOT,R., Procedeu modificat de obţinere a sodei calcinate, Chemical Engineering Processes Symposium, Ed. a V-a, Piatra-Neamţ, România, 24-26 septembrie 1993 (CEPS 5)
11. LESZCZYNSKI,S., Chemik, **57**, nr. 1, 1984, p. 8
12. FILIPESCU, L. şi PINCOVSCHI, E., Echilibrul lichid-solid, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980
13. x x x Sprovocinik po rostvorimosti solevîh sistem, I şi II, Goshimizdat, Moscova, 1952 şi 1954
14. SZÉP, Al., Tehnologia sărurilor minerale, Ed. Universităţii Tehnice "Gh. Asachi", Iaşi, 1993
15. CALISTRU, C., SZÉP, Al., BALASANIAN, I., LEONTE, C., şi IFRIM, L., Rev.Chim.(Bucureşti), **31**, nr. 11, 1980, p. 1070


Intrat în redacţie : 10 VII 1994

MARIA C. ILIUȚĂ
ORTANSA M. LANDAUER

# Echilibrul lichid-vapori în sisteme electrolitice

## II. Calculul echilibrului lichid-vapori

C.Z.: 541.123/.13

*The presence of salts dissolved in a single or a mixed solvent are capable of altering the vapour-liquid equilibrium of the system. The developement of models utilised in correlation and prediction of the vapour-liquid equilibrium are very important in the design of separation and purification processes in chemical engineering. Vapour-liquid equilibrium calculations in electrolyte systems are very difficult because of interactions complexity between the system components, molecules and ions. A survey of the literature pertaining to vapour-liquid equilibrium calculation in electrolyte systems is reviewed.*

Echilibrul lichid-vapori joacă un rol central în proiectarea instalațiilor de distilare, extracție și absorbție. În ultimii ani o atenție deosebită a fost acordată îmbunătățirii metodelor de corelare și predicție a echilibrului lichid-vapori.

Estimarea proprietăților parțiale la echilibru pentru amestecuri lichide trebuie să fie bazată, ori de câte ori este posibil, pe date experimentale. Din păcate, acestea nu sunt întotdeauna disponibile. În anumite cazuri, se dispune de date experimentale fragmentare, fiind necesară corelarea acestora în vederea realizării de interpolări și extrapolări.

În modelarea proceselor de distilare pot fi implicate amestecuri electrolitice, fie datorită prezenței acizilor, bazelor sau sărurilor în amestecurile ce trebuiesc separate, fie datorită utilizării acestora ca agenți de separare (în distilarea extractivă). Determinările experimentale pentru sistemele conținând electroliți în solvenți micști, corelarea acestora precum și predicția comportamentului termodinamic al componenților s-au situat în ultimul timp în centrul atenției datorită importanței acestora în procesul de distilare extractivă a sistemelor azeotrope sau ale căror componenți au puncte de fierbere foarte apropiate. Prezența sărurilor dizolvate într-un solvent sau un amestec de solvenți poate modifica semnificativ echilibrul lichid-vapori al sistemului. Pentru un sistem azeotropic, efectul sării dizolvate poate consta în deplasarea sau chiar eliminarea azeotropului. Acest efect este asociat cu fenomenele de "salting" ale componenților volatili și stă la baza procesului de distilare extractivă în prezență de sare pentru sistemele care nu pot fi separate prin distilare convențională. O trecere în revistă a literaturii referitoare la efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori este prezentată în [1].

În descrierea ultimelor progrese în tratarea echilibrului lichid-vapori în amestecuri complexe, Heideman și Fredenslund [2] au inclus și sistemele electrolitice. Amestecurile electrolitice, alături de soluțiile de polimeri și sistemele conținând componenți polari la presiuni înalte, fac parte din categoriile al căror calcul prezintă probleme deosebite. Fredenslund [3] include, de asemenea, în lucrarea sa referitoare la predicția echilibrului de faze prin utilizarea modelelor cu contribuții de grup, amestecuri lichide electrolitice. Sistemele electrolitice sunt, de asemenea, incluse în studiul elaborat de către Prausnitz și colaboratorii [4].

Comparativ cu sistemele neelectrolitice, tratarea teoretică riguroasă a proprietăților de echilibru pentru sistemele conținând electroliți nu este suficient de bine dezvoltată, datorită naturii complexe a

Dr.ing. MARIA C. ILIUȚĂ și prof. dr. ORTANSA M. LANDAUER, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

efectului de solvent, a complexității interacțiunilor care survin între componenții sistemului și a dificultății matematice în tratarea forțelor coulombiene de tip "long-range".

Corelarea echilibrului lichid-vapori poate fi realizată fie cu ajutorul ecuațiilor de stare, fie cu al modelelor pentru coeficienții de activitate. Datorită numărului mare de sisteme de interes practic și mai ales al complexității acestora, este acordată o mai mare importanță modalităților de predicție decât ale celor de corelare. Ecuațiile de stare sunt, în general, frecvent utilizate în industrie la predicția echilibrului lichid-vapori al sistemelor de hidrocarburi (sau al sistemelor cu proprietăți asemănătoare), atât la presiuni joase cât și la presiuni înalte. Modelele pentru coeficienții de activitate sunt, în general, aplicate în predicția echilibrului lichid-vapori al amestecurilor conținând atât componenți nepolari (hidrocarburi) cât și polari (apă, alcooli etc), la presiuni de până la câteva atmosfere.

Lucrarea de față face parte dintr-un ciclu de lucrări referitoare la studiul termodinamic al sistemelor electrolitice.

Scopul acestei lucrări este trecerea în revistă a modalităților de calcul al echilibrului lichid-vapori în sisteme electrolitice.

**Calculul echilibrului lichid-vapori în sisteme de electroliți**

Pentru studiul termodinamic al sistemelor de neelectroliți au fost dezvoltate de-a lungul anilor o serie de modele pentru energia liberă de exces Gibbs. Printre acestea, modelele bazate pe conceptul de concentrație locală sunt capabile să reprezinte echilibrul de faze în sisteme puternic neideale, cu un număr rezonabil de parametri binari ajustabili. Pentru sisteme electrolitice, în ultimul timp au apărut o serie de metode pentru calculul echilibrului de faze, cea mai mare parte restrânse în domeniul soluțiilor apoase. Studiul termodinamic al sistemelor de solvent mixt-sare a demarat în contextul observațiilor practice referitoare la efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-lichid, lichid-vapori etc.

Există o serie de metode pentru corelarea și predicția efectului sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori care nu sunt bazate pe expresii pentru energia liberă de exces Gibbs și care nu iau în considerare în mod explicit prezența electrolitului. Primele metode utilizate pentru reprezentarea echilibrului de faze în sisteme de electroliți în solvenți micști au fost construite în termenii unor corecții datorate sării dizolvate.

Prima metodă pentru corelarea datelor experimentale referitoare la efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori a fost propusă de către Johnson și Furter [5] și aplicată la numeroase sisteme de către Furter [6]. Pentru sisteme formate din doi solvenți (solvent mixt) și o sare, expresia valabilă la compoziție constantă a solventului mixt este următoarea:

$$ln\frac{\alpha_s}{\alpha_0} = k_s \cdot X_s \qquad (1)$$

unde:

$\alpha_s$ și $\alpha_0$ reprezintă volatilitățile relative ale sistemului la aceeași compoziție a lichidului fără sare dizolvată (bază liberă de sare), în prezența și respectiv, în absența sării;

$k_s$ - o constantă de proporționalitate;

$X_s$ - concentrația sării exprimată în fracții molare.

Modelul este simplu și, în consecință, foarte atractiv, studiile ulterioare demonstrând însă că domeniul său de aplicabilitate este limitat iar constanta de proporționalitate este dependentă de compoziția solventului mixt și tipul de sare folosit [7,8,9]. Ohe [10,11] a propus un model bazat pe fenomenul de solvatare preferențială a sării de către unul dintre componenții volatili ai solventului mixt [1]. Aplicarea modelului necesită însă determinarea experimentală a numărului de solvatare (definit de către Ohe), iar rezultatele au demonstrat faptul că valoarea acestuia este puternic dependentă de compoziția amestecului, ca și în cazul modelului lui Johnson și Furter [5].

Elementele cheie în calculul echilibrului lichid-vapori sunt coeficienții de activitate în fază lichidă, calculați cu ajutorul modelelor pentru energia de exces Gibbs și coeficienții de fugacitate în ambele faze, obținuți cu ecuații de stare. În ambele cazuri, punctul de plecare îl constituie egalitatea fugacităților în cele două faze aflate în echilibru.

Pentru un amestec lichid aflat la temperatura $T$ și presiunea $P$, în echilibru cu un amestec al vaporilor săi aflați în aceleași condiții de temperatură și presiune, condiția de echilibru termodinamic pentru fiecare component $i$ al amestecului este dată în relația:

$$f_i^L(T, P, X_1, X_2, \ldots, X_{n-1}) = f_i^V(T, P, Y_1, Y_2, \ldots, Y_{n-1}) \quad (2)$$

unde:

$f$ reprezintă fugacitatea;

$V$ - faza de vapori;

$L$ - faza lichidă.

Parametrii care interesează sunt temperatura, $T$, presiunea, $P$ şi compoziţiile celor două faze în echilibru, $X$ şi $Y$. Corelarea datelor experimentale este bazată pe rezolvarea sistemului de ecuaţii (2) cu restricţii [12]. Problema fundamentală este legarea funcţiilor fugacitate de parametrii $T$, $P$, $X$, $Y$. Pentru explicitarea acestor funcţii există trei posibilităţi:

*C*1 - cazul ideal-ideal: se consideră comportament ideal atât în faza lichidă cât şi în faza de vapori. În acest caz, relaţia (2) se reduce la ecuaţia lui Raoult.

*C*2 - cazul real-ideal: se consideră comportament real în faza lichidă şi ideal în faza de vapori. În acest caz, relaţia (2) se reduce la:

$$\gamma_i(T, P, X_1, \ldots, X_{n-1}) \cdot X_i \cdot P^0{}_i(T) = Y_i \cdot P \quad (3)$$

*C*3 - cazul real-real: se consideră comportament real atât în faza lichidă, cât şi în faza de vapori. Pentru acest caz există două subcazuri:

*C*3.1 - pentru reprezentarea neidealităţii fazei lichide se utilizează coeficienţii de activitate, $\gamma$ iar pentru cea a fazei de vapori, coeficienţii de fugacitate, $\phi$. În acest caz, relaţia (2) devine:

$$\gamma_i(T, P, X_1, \ldots, X_{n-1}) \cdot X_i \cdot f^{oL}{}_i(T, P, X_i = 1) = \phi_i(T, P, Y_1, \ldots, Y_{n-1}) \cdot Y_i \cdot P \quad (4)$$

unde, $f_i^{oL}$ reprezintă fugacitatea componentului *i* lichid pur la temperatura $T$ şi presiunea $P$.

*C*3.2 - se utilizează coeficienţii de fugacitate, $\varphi$ pentru reprezentarea neidealităţii atât în faza lichidă, cât şi în faza de vapori. În acest caz, relaţia (2) devine:

$$\varphi^L{}_i(T, P, X_1, \ldots, X_n) \cdot X_i = \varphi^V{}_i(T, P, Y_1, \ldots, Y_n) \cdot Y_i \quad (5)$$

Valorile coeficienţilor de activitate se obţin pe baza unui model pentru energia liberă de exces Gibbs, $G^E$, iar ale coeficienţilor de fugacitate, pe baza unei ecuaţii de stare.

*Calculul coeficienţilor de activitate*

Coeficienţii de activitate joacă un rol cheie în calculul echilibrului lichid-vapori. Pentru un sistem dat, coeficienţii de activitate ai componenţilor sistemului nu sunt independenţi unul de celălalt; ei sunt legaţi prin relaţia Gibbs-Duhem. Pentru un sistem cu *n* componenţi, energia totală de exces Gibbs, $g^E$ este dată de relaţia:

$$g^E = RT \ln \sum_{i=1}^{n} n_i \ln \gamma_i \quad (6)$$

Ecuaţia (6) redă energia totală de exces Gibbs ca o funcţie de $\gamma$. Calculul coeficienţilor de activitate se poate deci realiza prin diferenţiere:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (7)$$

Relaţia (7) permite interpolarea sau extrapolarea datelor experimentale limitate la o compoziţie dată. În acest sens, se respectă următoarea schemă:

- se adoptă expresii matematice (modele) pentru entalpia molară de exces Gibbs, funcţie de compoziţie;
- se calculează parametrii acestor expresii prin corelarea datelor experimentale, printr-o metodă de optimizare;
- se calculează coeficienţii de activitate la compoziţia dorită.

Au fost propuse, de asemenea, metode bazate pe expresiile pentru energia liberă de exces Gibbs utilizate pentru sisteme de neelectroliți. Nici aceste modele nu iau în considerație în mod explicit prezența electrolitului.

Rousseau și colaboratorii [13] și Jackes și Furter [14,15] au elaborat modele pentru corelarea datelor experimentale în sisteme saturate, bazate pe normalizarea coeficienților de activitate în raport cu fiecare component volatil saturat cu sare. Pentru calculul valorilor coeficienților de activitate autorii utilizează modelele pentru sisteme de neelectroliți, Wilson [16] și NRTL [17]. Boone și colaboratorii [18] au elaborat o metodă bazată pe tratarea sistemelor ternare solvent mixt-sare ca amestecuri pseudobinare, calculul valorilor coeficienților de activitate făcându-se pe baza ecuațiilor Wilson [16] și UNIQUAC [19]. Aceste metode implică exprimarea compoziției în fază lichidă în bază liberă de sare. Glugla și Sax [20] au utilizat ecuația UNIQUAC dezvoltată de către Abrams și Prausnitz [19] pentru corelarea datelor binare (informații referitoare la scăderea presiunii de vapori a soluției față de solventul pur) și extinderea acestei corelări la amestecuri electrolitice multicomponente. Au fost propuse, de asemenea, diverse modele empirice predictive, ca de exemplu, metodele propuse de Lu [21] și Schmitt și Vogelpohl [22].

*Modele pentru energia liberă de exces Gibbs*

Proprietățile termodinamice ale soluțiilor de electroliți reflectă intensitatea interacțiunilor care au loc între componenții sistemului. Complexitatea acestor interacțiuni implică dificultatea corelării și predicției comportamentului termodinamic al acestor sisteme. În acest sens, aceste modele pentru energia liberă de exces Gibbs conțin parametrii care reflectă aceste interacțiuni și iau în considerație în mod explicit prezența electrolitului (fie nedisociat, fie total sau parțial disociat).

În sistemele electrolitice survin mai multe tipuri de interacțiuni:

- solvent-solvent (I1), în sistemele de solvenți micști-electroliți;
- solvent-ion (I2) și ion-ion (I3), în cazul în care electroliții sunt disociați;
- solvent-electrolit (I4), în cazul în care electroliții sunt nedisociați sau parțial disociați.

În funcție de caracterul lor, aceste interacțiuni sunt clasificate în două categorii:

- interacțiuni "long-range", de tip electrostatic, ce acționează la mare distanță (I3);
- interacțiuni "short-range", de tip dipol-dipol, ion-dipol, Van der Waals, cu rază mică de acțiune (I1, I2 și I4).

Luând în considerare aceste tipuri de interacțiuni, modelele utilizate pentru reprezentarea sistemelor electrolitice pot fi clasificate în două categorii:

- modele care iau în considerare disocierea sării în ioni;
- modele care nu iau în considerare disocierea sării în ioni.

Pentru a fi ușor aplicabile, modelele trebuie să aibe un număr mic de parametri ajustabili și să poată fi extinse la sisteme multicomponente fără a necesita introducerea de parametri suplimentari (ternari, cuaternari etc).

În modelele care nu iau în considerare disocierea sării în ioni, nu apar parametrii de interacțiune ion-ion și ion-solvent iar relația pentru energia de exces Gibbs nu conține termenul care ține cont de forțele electrostatice. Tan a dezvoltat două modele pentru corelarea și predicția comportării termodinamice a sistemelor de solvent mixt-electrolit, unul bazat pe modelul fracțiilor volumetrice locale, similar modelului Wilson pentru sisteme neelectrolitice [23,24] și celălalt bazat pe modelul fracțiilor molare locale, similar modelului NRTL [25]. Bazat pe valorile parametrilor acestor modele, parametrii de interacțiune solvent-solvent și sare-solvent, Tan a elaborat o metodă de clasificare a sărurilor după comportamentul acestora asupra echilibrului lichid-vapori al solvenților micști [26], precum și o metodă pentru alegerea sărurilor capabile de a separa componenții unor amestecuri dificil de separat prin distilare convențională [27].

Termodinamica sistemelor apoase electrolitice (monosolvent) este tratată în amănunțime în monografiile lui Harned și Owen [28], Robinson și Stokes [29] și Harned și Robinson [30]. În dezvoltarea modelelor semiempirice utilizate pentru reprezentarea proprietăților de exces ale soluțiilor de electroliți, a fost utilizată în general teoria lui Debye-Hückel. Pentru reprezentarea neidealității soluțiilor apoase concentrate de electroliți, Pitzer [31,32] a dezvoltat un model semiempiric de tip virial, trunchiat după al doilea termen, bazat pe ecuația lui Guggenheim, care extinde termenul electrostatic (ecuația Debye-Hückel) cu termeni viriali care țin cont de efectul forțelor "short-range" între perechile de ioni și a arătat că acest efect trebuie să depindă de tăria ionică. Parametrii modelului sunt arbitrari, dependenți de temperatură și de caracteristicile solventului. Parametrii binari (coeficienții binari secunzi) sunt introduși ca funcții empirice de tăria ionică. Pitzer arată că termenii ce caracterizează interacțiunile ternare ionice pot fi semnificativi la concentrații mari și nu sunt dependenți de tăria ionică. Mai recent, Pitzer [33] a

elaborat un model simplu pentru tratarea sistemelor electrolitice extinzând soluţiile diluate la săruri pure topite, prin adăugarea la termenul Debye-Hückel a unui termen similar ecuaţiei Van Laar.

Modelele, care iau în considerare disocierea sării în ioni, descriu influenţa ionilor asupra speciilor de solvenţi. Se introduce ipoteza că speciile ionice nu sunt prezente în fază de vapori. Ca rezultat al disocierii electrolitului în ioni în fază lichidă, interacţiunile solvent-solvent, ion-solvent şi ion-ion, care survin în mediul electrolitic, determină proprietăţile termodinamice ale sistemului. Proprietăţile termodinamice ale sistemelor electrolitice sunt considerate a fi determinate de două tipuri de contribuţii energetice, una "long-range" şi una "short-range". Corespunzător, energia de exces Gibbs este tratată ca o sumă a doi termeni:

$$G^E = G^E_{LR} + G^E_{SR} \tag{8}$$

În dezvoltarea modelelor termodinamice pentru sistemele electrolitice, teoria electrostatică a lui Debye şi Hückel (care ţine cont de contribuţia forţelor electrostatice, "long-range") este combinată cu diferite modificări ale modelelor bine cunoscute utilizate la tratarea termodinamică a sistemelor de neelectroliţi (care ţin cont de contribuţia forţelor de interacţiune "short-range"). Aceste modele utilizează, în general, pentru reprezentarea contribuţiei "long-range", patru expresii de tip Debye-Hückel: Fowler şi Guggenheim [34], Pitzer [31,33] şi Liu şi colaboratorii [35].

Pentru reprezentarea contribuţiei "short-range" sunt utilizate diferite modele pentru energia de exces Gibbs. Clegg şi Pitzer [36] utilizează o expresie bazată pe un model de tip Margules "three suffix" dezvoltat de Pitzer şi Simonson [37,38]. Cele mai multe modele sunt însă bazate pe conceptul de concentraţie locală. Astfel, sunt utilizate expresii de tip Wilson (Liu şi colaboratorii [35]), tip NTRL (Cruz şi Renon [39], Chen şi colaboratorii [40], Ball şi colaboratorii [41], Chen şi Evans [42], Mock şi colaboratorii [43], Haghtalab şi Vera [44]), tip UNIQUAC (Sander şi colaboratorii [45], Macedo şi colaboratorii [46]). În lucrarea lor, Mock şi colaboratorii [43] au arătat faptul că, expresia Debye-Hückel a contribuţiei forţelor electrostatice, deşi esenţială în calculul coeficienţilor de activitate ai speciilor ionice, nu influenţează în mod semnificativ valorile coeficienţilor de activitate ai speciilor volatile. Ca urmare, autorii elimină din expresia energiei de exces Gibbs termenul contribuţiei "long-range". Pentru predicţia echilibrului lichid-vapori pentru sistemele de solvent mixt-electrolit, Kikic şi colaboratorii [47] înlocuiesc ecuaţia UNIQUAC din modelul lui Sander [44] cu modelul contribuţiilor de grup, UNIFAC original [48]. Cardoso şi O'Connell [49] dezvoltă expresii riguroase pentru coeficienţii de activitate ai tuturor componenţilor unui sistem electrolitic, molecule de solvent şi ioni, pentru cazul în care expresia energiei libere de exces Gibbs conţine un termen electrostatic (o expresie de tip Debye-Hückel) şi un alt model ca UNIQUAC şi NRTL care să includă întreaga gamă de interacţiuni "short-range". În plus, autorii calculează efectele diferitelor expresii de tip electrostatic asupra echilibrului lichid-vapori.

*Fugacitatea lichidului pur*

Pentru calculul fugacităţii componentului lichid *i* pur la temperatura *T* şi presiunea *P* date, sunt necesare următoarele proprietăţi termodinamice:

- presiunea de vapori a componentului *i* la saturaţie, $P_i^0(T)$;
- densitatea lichidului pur la *T* şi *P*, $\rho_i^L(T,P)$;
- date volumetrice (ecuaţie de stare) pentru componentul *i* pur în stare de vapori, pentru calculul coeficientului de fugacitate, $\varphi_i^S$ (T).

În condiţiile în care presiunea sistemului este suficient de scăzută şi nu există asociaţii în faza de vapori, valorile pentru $\varphi_i^S(T)$ pot fi considerate apropiate de unitate.

Valoarea fugacităţii lichidului pur poate fi calculată utilizând următoarea relaţie:

$$f_i^{oL}(T,P,X_i = 1) = P_i^0(T) \cdot \varphi_i^S(T) \cdot poynt \tag{9}$$

$$poynt = exp\int_{P_i^o}^{P} \frac{V^L_i dP}{RT} \tag{9}$$

unde:

*poynt* reprezintă factorul Poynting

$V_i^L$ - volumul molar al componentului *i* pur

*Calculul coeficienților de fugacitate*

În cazul *C*3 este necesar calculul coeficienților de fugacitate, fie numai pentru reprezentarea neidealității fazei de vapori (*C*3.1), fie pentru reprezentarea neidealității ambelor faze aflate în echilibru (*C*3.2).

Pentru calculul coeficientului de fugacitate al unui component pur, se utilizează relația (11) dacă se dispune de o ecuație de stare explicită în volum și relația (12) dacă se dispune de o ecuație de stare explicită în presiune:

$$RT\ \ln\varphi = \int_0^P (V - \frac{RT}{P})\, dP \tag{10}$$

$$RT\ \ln\varphi = \int_V^\infty (P - \frac{RT}{V})\, dV - RT\ \ln z \tag{11}$$

Pentru un component pur, ecuația de stare este scrisă sub forma:

$$f(P, V, T, N_i, a_{ii}, b_{ii}, etc) = 0 \tag{12}$$

unde: $a_{ii}$, $b_{ii}$ reprezintă coeficienții numerici proprii componentului pur *i*.

Pentru calculul coeficientului de fugacitate al componentului *i* în amestec, relațiile (11) și (12) devin:

$$RT\ \ln\varphi_i = \int_0^P (\bar{V}_i - \frac{RT}{P})\, dP \tag{13}$$

$$RT\ \ln\varphi_i = \int_V^\infty \left( (\frac{\partial P}{\partial N_i})_{T,V,N_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT\ \ln z \tag{14}$$

unde: $\bar{V}_i$ reprezintă volumul parțial molar al componentului *i* în amestec.

În această situație, ecuația de stare este scrisă sub forma:

$$f(P, V, T, N_1, N_2, ..., N_i, ..., a_m, b_m, ...) = 0 \tag{15}$$

unde, determinarea coeficienților $a_m$, $b_m$, caracteristici amestecului, implică adoptarea unei reguli de amestecare.

În cazul în care se lucrează la presiuni joase, de câteva atmosfere, este posibilă considerarea idealității componenților în faza de vapori (cazul (*C*2), nemaifiind necesar calculul coeficienților de fugacitate.

În ceea ce privește folosirea ecuațiilor de stare la reprezentarea neidealității atât în fază lichidă, cât și în fază de vapori, datorită complexității interacțiunilor ce survin în sistemele de electroliți, problema este foarte dificilă. Recent, Dahl și Macedo [51] au extins utilizarea modelului SRK-MHV2 [50] (ecuație de stare bazată pe contribuții de grup) la reprezentarea sistemelor de solvent mixt-electrolit. Pentru aplicarea modelului la acest tip de sisteme, s-au considerat moleculele de sare nedisociate și tratate ca și cele de solvent. În plus, este neglijată contribuția interacțiunilor "long-range". Raatschen și colaboratorii [52] au dezvoltat o ecuație de stare bazată pe teoria moleculară, pentru reprezentarea amestecurilor conținând electroliți în solvenți micști. Ecuația este bazată pe o expresie pentru energia Helmholtz și poate fi utilizată pentru calculul echilibrului lichid-vapori pentru sisteme de electroliți la presiuni înalte. Mai recent, Jin și Donohue [53,54,55] au dezvoltat o ecuație de stare pentru reprezentarea soluțiilor de electroliți, bazată pe teoria de perturbație. Pe baza acestei ecuații de stare au fost realizate predicții ale proprietăților termodinamice pentru un mare număr de sisteme electrolitice apoase (electroliți tari) și extinderi la soluții apoase conținând electroliți slabi nevolatili și sisteme de solvent mixt-electrolit.

O prezentare mai detaliată referitoare la calculul echilibrului lichid-vapori în sisteme electrolitice este făcută în [56].

## Concluzii

Este prezentată o trecere în revistă a literaturii referitoare la calculul echilibrului lichid-vapori în sisteme de electroliți. Au fost propuse o serie de metode empirice pentru corelarea și predicția efectului sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori (care nu sunt bazate pe expresii pentru energia liberă de exces Gibbs), precum și metode bazate pe expresiile pentru energia liberă de exces Gibbs utilizate pentru sisteme de neelectroliți care însă nu iau în considerație în mod explicit prezența electrolitului. Pentru a pune în evidență în mod explicit prezența electroliților, au fost propuse modele pentru coeficienții de activitate care țin sau nu cont de disocierea electrolitului în ioni, precum și ecuații de stare bazate pe caracteristicile acestui tip de sisteme.

Datorită complexității interacțiunilor ce au loc între componenții sistemelor electrolitice, molecule de solvent, molecule de electrolit nedisociate precum și ioni rezultați din disocierea electroliților, amestecurile electrolitice fac parte din categoriile al căror calcul prezintă probleme deosebite. În plus, rezultatele calculului echilibrului lichid-vapori au demonstrat faptul că acestea sunt puternic dependente de tipul amestecului de solvenți, de tipul de sare utilizat și de concentrația sării. Din aceste motive, abaterile parametrilor calculați față de cei experimentali ($T$, $P$, $Y$) sunt în medie mai mari decât în cazul sistemelor de neelectroliți. Pentru comparație, tabelul 1 prezintă deviațiile medii pentru fracția molară în fază de vapori ($\Delta Y = Y\text{exp-}Y\text{calc}$), temperatură ($\Delta T = T\text{exp-}T\text{calc}$) și presiune ($\Delta P = P\text{exp-}P\text{calc}$), obținute prin aplicarea unora din modelele prezentate.

**Tabelul 1**

| | Wilson modificat de Tan [23] | NRTL modificat de Tan [25] | NRTL modificat de Mock și colaboratorii [43] | UNIQUAC extins de Sander și colaboratorii [45] | UNIQUAC extins de Macedo și colaboratorii [46] | UNIFAC extins de Kikic și colaboratorii [47] | MHV2, Dahl și Macedo [51] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta Y$ | 0,035 | 0,040 | 0,010 | 0,012 | 0,015 | 0,037 | 0,016 |
| $\Delta P$ | - | - | 7,7 | - | 32,8 | 19,4 | 28,88 |
| $\Delta T$ | 1,68 | 2,92 | 0,1 | 0,8 | - | - | - |

## Bibliografie


1. ILIUȚĂ, M.C., LANDAUER, M.O., și IULIAN, O., manuscris partea I
2. HEIDEMANN, R.A. și FREDENSLUND, A., Chem. Eng. Res. Des., **67**, 1989, p. 145
3. FREDENSLUND, A., Fifth Int. Conf. on Fluid Properties and Phase Equilibrium for Chemical Process Design, Canada, 1989
4. PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. și AZEVEDO, E.G., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall, 1986
5. JOHNSON, A.I. și FURTER, W.F., Can. J. Chem. Eng., **38**, 1960, p. 78
6. FURTER, W.F., Adv. Chem. Ser., **155**, 1976, p. 26
7. MERANDA, D. și FURTER, W.F., AIChE J., **18**, 1972, p. 111
8. BURNS, J.A. și FURTER, W.F., Adv. Chem. Ser., 177, 1979, p. 11
9. ILIUȚĂ, M.C. și THYRION, F.C., Fluid Phase Equil., **103**, 1995, p. 257
10. OHE, S., Adv. Chem. Ser., **155**, 1976, p. 53
11. OHE, S., Vapour-liquid equilibrium data - salt effect, Elsevier, 1991
12. GEANĂ, D., Termodinamică chimică, curs litografiat, I.P.B., 1988
13. ROUSSEAU, R.W. și BOONE, J.E., AIChE J., **24**, 1978, p. 718
14. JAQUES, D. și FURTER, W.F., Adv. Chem. Ser., **115**, 1972, p. 159
15. JAQUES, D. și FURTER, W.F., AIChE J., **18**, 1972, p. 343
16. WILSON, G.M., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1964, p. 127
17. RENON, H. și PRAUSNITZ, J.M., AIChE J., **14**, 1968, p. 135
18. BOONE, J.E., ROUSSEAU, R.W. și SCHOENBORN, E.M., Adv. Chem. Ser., **155**, 1976, p. 36
19. ABRAMS, D.S. și PRAUSNITZ, J.M., AIChE J., **21**, 1975, p. 116
20. GLUGLA, P.G. și SAX, S.M., AIChE J., **31**, 1985, p. 1911
21. LU, B.C., Ind. Eng. Chem., **52**, 1960, p. 871

22. SCHMITT, D. şi VOGELPOHL, A., Fluid Phase Equil., **9**, 1982, p. 162
23. TAN, T.C., Chem. Eng. Res. Des., **62**, 1984, p. 77
24. TAN, T.C., Chem. Eng. Res. Des., **65**, 1987, p. 355
25. TAN, T.C., Trans IChemE, **68**, 1990, p. 93
26. TAN, T.C., Chem. Eng. Res. Des., **65**, 1987, p. 421
27. TAN, T.C., Fluid Phase Equil., **55**, 1990, p. 59
28. HARNED, H.S. şi OWEN, B.B., The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold, New York, 1958
29. ROBINSON, R.A. şi STOKES, R.H., Electrolyte Solutions, Butterworths, Londra, 1965
30. HARNED, H.S. şi ROBINSON, R.A., Multicomponent Electrolyte Solutions, Pergamon Press, New York, 1968
31. PITZER, K.S., J. Phys. Chem., **77**, 1973, p. 268
32. PITZER, K.S. şi KIM, J.J., J. Am. Chem. Soc., 96, 1974, p. 5701
33. PITZER, K.S., J. Am. Chem. Soc., **102**, 1980, p. 2902
34. FOWLER, R.H. şi GUGGENHEIM, E.A., Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1949, cap. IX
35. LIU, Y., HARVEY, A.H. şi PRAUSNITZ, J.M., Chem. Eng. Com., **25**, 1987, p. 177
36. CLEGG, S.L. şi PITZER, K.S., J. Phys. Chem., **96**, 1992, p. 3513
37. PITZER, K.S. şi SIMONSON, J.M., J. Phys. Chem., **90**, 1986, p. 3005
38. PITZER, K.S. şi SIMONSON, J.M., J. Phys. Chem., **95**, 1991, p. 6746
39. CRUZ, J.L. şi RENON, H., AIChE J., **24**, 1978, p. 817
40. CHEN, C.C., BRITT, H.I., BOSTON, J.F. şi EVANS, L.B., AIChE J., **28**, 1982, p. 588
41. BALL, F.X., FURST, W. şi RENON, H., AIChE J., **31**, 1985, p. 392
42. CHEN, C.C. şi EVANS, L.B., AIChE J., **32**, 1986, p. 444
43. MOCK, B., EVANS, L.B. şi CHEN, C.C., AIChE J., **32**, 1986,p. 1655
44. HAGHTALAB, A. şi VERA, J.H., AIChE J., **34**, 1988, p. 803
45. SANDER, B., FREDENSLUND, A. şi RASSMUSEN, P., Chem. Eng. Sci., **41**, 1986, p. 1171
46. MACEDO, E., SKOVBORG, P. şi RASMUSSEN, P., Chem. Eng. Sci., **45**, 1990, p. 875
47. KIKIC, I., FERMEGLIA, M. şi RASMUSSEN, P., Chem. Eng. Sci., **46**, 1991, p. 2775
48. GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. şi FREDENSLUND, A., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **21**, 1982, p. 118
49. De M. CARDOSO, M.J.E. şi O'CONNELL, J.P., Fluid Phase Equil., **33**, 1987, p. 315
50. DAHL, S. şi MICHELSEN, M., AIChE J., **36**, 1990, p. 12
51. DAHL, S. şi MACEDO, E., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1992, p. 1195
52. RAATSCHEN, W., HARVEY, A.H. şi PRAUSNITZ, J.M., Fluid Phase Equil., 38, 1987, p. 19
53. JIN, G. şi DONOHUE, M.D., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1988, p. 1073
54. JIN, G. şi DONOHUE, M.D., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1988, p. 1737
55. JIN, G. şi DONOHUE, M.D., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1990, p. 2778
56. ILIUŢĂ, M.C., L'etude thermodinamique de l'equilibre liquide-vapeur dans les systemes de solvants mixtes-electrolyte, Universite Catholique de Louvain, Rapport de recherche, 1993

Intrat în redacţie: 12.V.1994

**10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium**

*(Al 10-lea Simpozion internaţional de biodeteriorare şi biodegradare)*

15-18 septembrie 1996
Hamburg, Germania

Secretariat: DECHEMA e.V., Congress Office,
P.O. Box 150104, D-60061
Frankfurt, Germany
Tel.: +49(0)697564 - 241 sau 257
Fax: +49(0)697564 - 201
Telex: 4124190

**International Symposium "Biotechnology for Industrial Production of Fine Chemicals"**

*(Biotehnologia pentru fabricarea produselor chimice fine)*

Zermat, Elveţia,
29-septembrie-2 octombrie 1996
A 93-a întâlnire a
Federaţiei Europene de Biotehnologie

Informaţii:

Secretariat: Dr. H.P. Meyer, Lanza AG, FBTF,
Walliser Werke, CH-3930 Visp
Tel.: +41 21 485111
Fax: +41 28 486581

DAN CAŞCAVAL
CORNELIU ONISCU
RADU Z. TUDOSE
ADINA DUMITRAŞCU

# Studiul separării compuşilor organici prin extracţie reactivă

## III.Stabilirea corelaţiei între coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă şi parametrii procesului

C.Z.: 615.779.932

*In this paper a correlation between the individual mass transfer coefficient of Penicillin G, for aqueous phase, and two parameters of the reactive extractions of Penicillin G with Amberlite LA-2, namely the extractant concentration in the organic phase, and the mixing intensity, was established. This correlation offers a good concordance with the experimental values of the individual mass transfer coefficient and may be applied with a maximum error of 18%.*

Separarea penicilinelor de biosinteză prin extracţie reactivă constituie o alternativă extrem de avantajoasă a tehnicilor industriale curente de separare, deoarece, pe lângă randamente şi selectivităţi ridicate, acest procedeu elimină degradarea chimică a antibioticelor menţionate. În lucrările anterioare, autorii au prezentat o serie de studii referitoare la efectul diferiţilor parametrii asupra randamentului extracţiei reactive a penicilinei G şi V [1, 2, 3].

Aceste studii au demonstrat influenţa puternică a concentraţiei agentului de extracţie în solvent şi a intensităţii amestecării fazelor. De asemenea, au fost determinate valorile coeficientului individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă, la diferite concentraţii ale agentului de extracţie şi la diferite valori ale *p*H fazei apoase [2].

Cercetările anterioare sunt continuate prin stabilirea, pe baza datelor experimentale, a unei corelaţii între coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă şi concentraţia agentului de extracţie în solvent şi intensitatea agitării fazelor. Agentul de extracţie utilizat este Amberlite LA-2, un anionit lichid, în acetat de butil, mecanismul extracţiei reactive, fiind studiat anterior [1, 2].

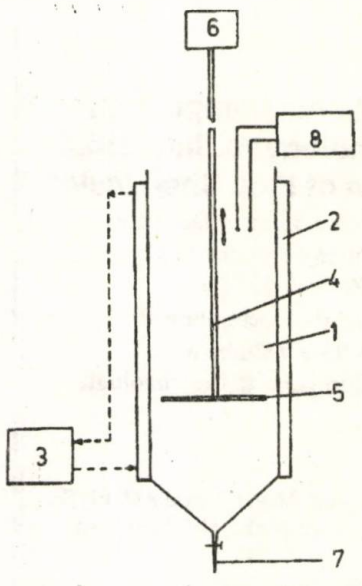



Fig. 1. Instalaţia experimentală

**Partea experimentală**

Instalaţia experimentală redată în figura 1 este alcătuită dintr-o coloană de sticlă (*1*) cu diametrul interior de 56 mm şi înălţimea de 180 mm, prevăzută cu o manta (*2*) prin care circulă apa menţinută la 25°C, cu ajutorul băii termostate (*3*). Cele două faze sunt amestecate cu un agitator vibrator (*4*) alcătuit dintr-un disc perforat (*5*), cu o suprafaţă liberă de 17%, vibraţiile fiind produse de electromotorul (*6*). Emulsia rezultată este evacuată prin intermediul ventilului (*7*) şi separată într-un separator centrifugal.

Concentraţia iniţială a penicilinei G sare de potasiu în soluţia apoasă a fost de 7,7 g/l. Concentraţia agentului de extracţie (Amberlite LA-2) în acetat de butil a fost de 64,92 şi 166 g/l. Raportul volumic al celor două faze volum fază apoasă: volum fază organică a fost 2, utilizând-se 50 ml solvent.

Intensitatea agitării, calculată ca produsul dintre frecvenţa vibraţiei şi amplitudinea acesteia, a variat în intervalul 0,025-0,25 m/s.

Extracţia reactivă s-a realizat la un *p*H=3 al fazei apoase, corectat, pe baza indicaţiilor *p*H-metrului digitalic (*8*), cu o soluţie de acid sulfuric 4%, şi la un timp de amestecare a fazelor cuprins între 5 şi 90 s.

Evoluţia procesului s-a urmărit prin dozarea iodometrică a penicilinei G din soluţia iniţială şi din rafinat.

Ing. DAN CAŞCAVAL, prof.dr.ing.CORNELIU ONISCU, prof.dr.doc.ing.RADU Z.TUDOSE, şi ing.ADINA DUMITRAŞCU, UNIVERSITATEA Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

**Rezultate şi discuţii**

Procesul de separare prin extracţie reactivă poate fi determinat fie de difuzie, fie de reacţia chimică. Stabilirea etapei limitative se realizează prin urmărirea influenţei intensificării amestecării fazelor asupra eficienţei extracţiei reactive, la o anumită concentraţie a agentului de extracţie în solvent. Dacă se obţine o creştere a randamentului odată cu mărirea vitezei de agitare a fazelor, procesul global este controlat de difuzie. Menţinerea constantă a randamentului, indiferent de valoarea intensităţii agitării, indică faptul că reacţia chimică devine determinantă de proces. Rezultatele obtinute în aest sens pentru cele trei valori ale concentraţiei agentului de extracţie în faza organică, sunt prezentate în figura 2.

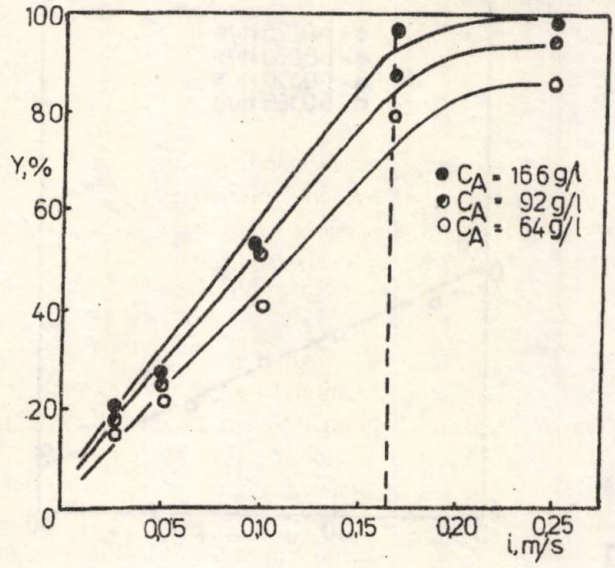



Fig.2. Variaţia randamentului cu intensitatea agitării

Se poate observa că în intervalul 0, 025 - 0, 165 m/s al intensităţii de agitare difuzia controlează extracţia reactivă. Peste valoarea de 0,165 m/s reacţia chimică devine determinantă de proces.

Stabilirea corelaţiei între coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă şi cei doi parametri s-a realizat pentru domeniul în care difuzia este etapa determinantă de viteză. Valorile coeficientului individual de transfer de masă au fost calculate după metoda descrisă în studiile anterioare, fiind egale cu pantele dreptelor obţinute prin reprezentarea $\ln C_P$ în funcţie de timpul de extracţie [2]. În acest sens, au fost calculate, iniţial, valorile randamentelor extracţiei reactive pentru diferiţi timpi de extracţie, la diferite concentraţii ale agentului de extracţie în acetat de butil şi la diferite intensităţi ale amestecării celor două faze, rezultatele fiind redate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

VARIAŢIA RANDAMENTUI EXTRACŢIEI REACTIVE CU TIMPUL DE EXTRACŢIE, LA DIFERITE CONCENTRAŢII ALE AGENTULUI DE EXTRACŢIE ŞI ALE INTENSITĂŢII AGITĂRII

| $C_A$, g/l | $i$, m/s | Timpul de extracţie, s | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 | 10 | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 |
| 64 | 0,025 | 13,9 | 13,9 | 14,0 | 14,3 | 15,0 | 16,3 | 18,1 |
| | 0,050 | 16,8 | 18,1 | 19,2 | 19,5 | 20,0 | 21,0 | 24,2 |
| | 0,100 | 32,4 | 33,6 | 34,5 | 35,3 | 37,3 | 39,3 | 40,8 |
| | 0,165 | 75,0 | 76,3 | 77,0 | 78,8 | 79,8 | 82,5 | 90,0 |
| 92 | 0,025 | 14,4 | 15,2 | 15,8 | 16,8 | 17,3 | 18,5 | 19,1 |
| | 0,050 | 19,0 | 20,5 | 21,2 | 22,3 | 23,0 | 24,5 | 26,0 |
| | 0,100 | 37,1 | 39,8 | 40,2 | 41,3 | 42,5 | 46,1 | 47,8 |
| | 0,165 | 78,5 | 82,7 | 84,3 | 86,0 | 88,2 | 90,0 | 91,3 |
| 166 | 0,025 | 16,4 | 18,3 | 18,9 | 19,1 | 19,5 | 20,4 | 21,1 |
| | 0,050 | 21,3 | 22,8 | 23,2 | 24,1 | 25,0 | 26,8 | 27,2 |
| | 0,100 | 42,9 | 43,2 | 43,7 | 44,3 | 45,3 | 51,7 | 53,0 |
| | 0,165 | 87,1 | 89,0 | 89,4 | 90,1 | 91,9 | 93,5 | 94,9 |

Pe baza acestor rezultate, s-a reprezentat grafic $\ln C_P = f(t)$, obținându-se dreptele din figurile 3,4 și 5.

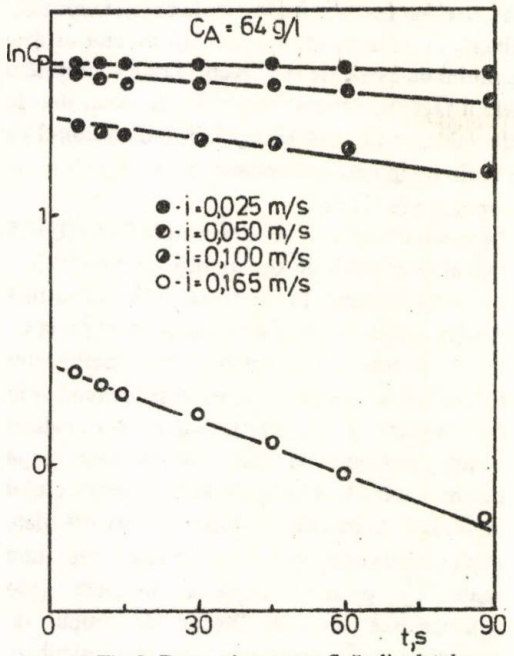



Fig.3. Determinarea grafică, din datele experimentale, a coeficientului individual de transfer de masă al penicilinei G pentru $C_A$ = 64 g/l

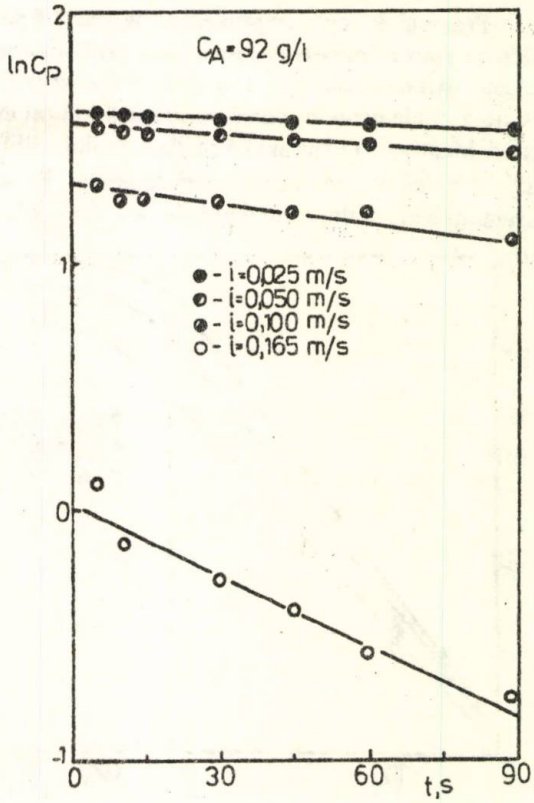



Fig.4. Determinarea grafică, din datele experimentale, a coeficientului individual de transfer de masă al penicilinei G pentru $C_A$ = 92 g/l

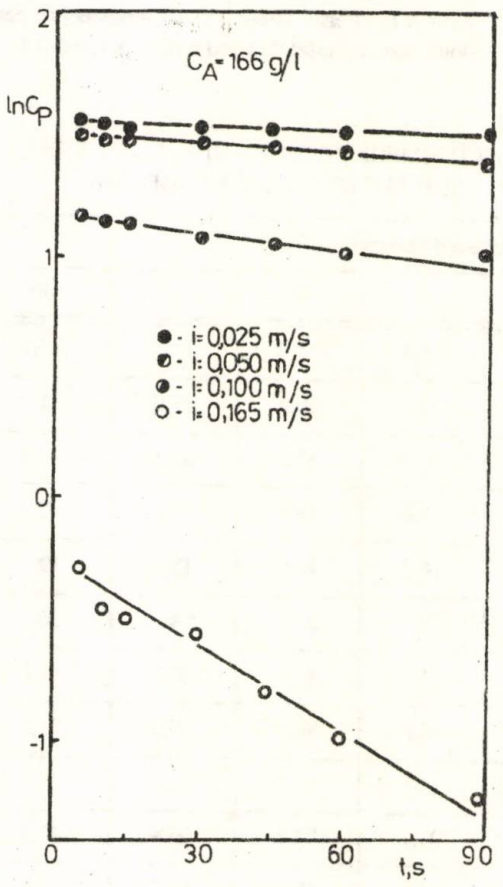



Fig.5. Determinarea grafică, din datele experimentale, a coeficientului individual de transfer de masă al penicilinei G pentru $C_A$ = 166 g/l

Din panta dreptelor s-au calculat coeficienții individuali de transfer de masă ai penicilinei G în faza apoasă corespunzători condițiilor de experimentare alese. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

VALORILE COEFICIENȚILOR INDIVIDUALI DE TRANSFER DE MASĂ AI PENICILINEI G ÎN FAZA APOASĂ

| $C_A$, g/l | $k_P \cdot 10^3$, $s^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $i$ = 0,025 m/s | $i$ = 0,050 m/s | $i$ = 0,100 m/s | $i$ = 0,165 m/s |
| 64 | 1,00 | 1,75 | 3,90 | 7,00 |
| 92 | 1,15 | 2,60 | 6,40 | 11,25 |
| 166 | 1,30 | 3,10 | 7,70 | 14,80 |

După cum era de așteptat, se constată creșterea accentuată a valorii coeficientului individual de transfer de masă odată cu intensificarea agitării și creșterea concentrației agentului de extracție în solvent (de până la aproape 15 ori).

A fost propusă următoarea relație între coeficientul individual de transfer de masă și variabilele care influențează procesul:

$$k_P = a \cdot C_A^b \cdot i^c \tag{1}$$

Determinarea coeficientului $a$ și a exponenților $b$ și $c$ s-a realizat prin liniarizare [4], pentru valori constante ale concentrației agentului de extracție. În acest caz, relația devine:

$$k_P = a' \cdot i^c \tag{2}$$

prin logaritmare obținându-se:

$$\ln k_P = \ln a' + c \ln i \tag{3}$$

expresie care reprezintă ecuația unei drepte cu panta $c$ și intersecția cu ordonata $\ln a'$. Cele trei drepte, corespunzătoare celor trei concentrații ale agentului de extracție, sunt redate în figura 6.

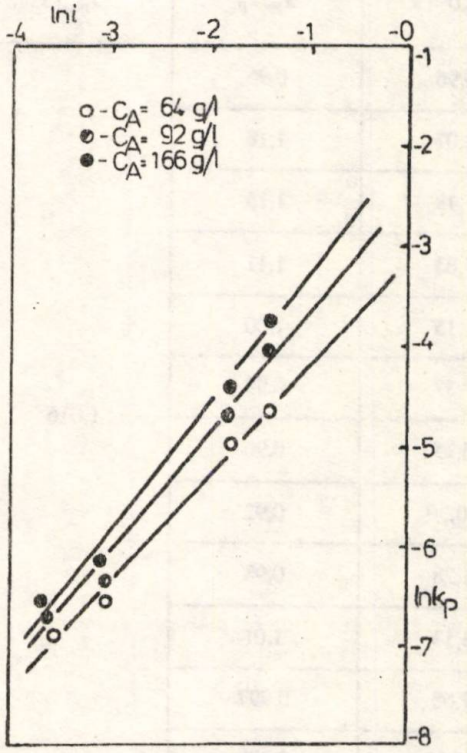



Fig.6. Reprezentarea $\ln k_P$ în funcție de $\ln i$

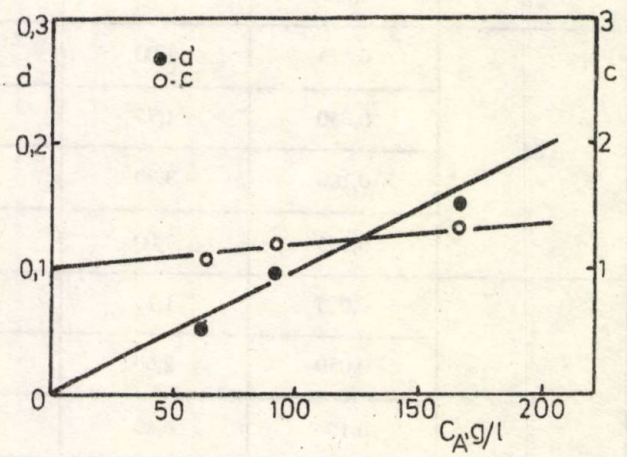



Fig.7. Corelația grafică dintre coeficientul $a'$, exponentul $c$ și concentrația agentului de extracție în solvent, $C_A$

Cu ajutorul figurii 6 s-au stabilit următoarele expresii de calcul al coeficientului individual de transfer de masă al penicilinei G:

$$k_P = 0{,}046 \cdot i^{1{,}08} \qquad \text{pentru } C_A = 64 \text{ g/l} \tag{4}$$

$$k_P = 0{,}095 \cdot i^{1{,}20} \qquad \text{pentru } C_A = 92 \text{ g/l} \tag{5}$$

$$k_P = 0{,}150 \cdot i^{1{,}30} \qquad \text{pentru } C_A = 166 \text{ g/l} \tag{6}$$

Se poate constata că atât coeficientul *a'*, cât și exponentul *c*, depind de concentrația agentului de extracție, fiind necesară explicitarea acestei dependențe. S-a reprezentat grafic, astfel, *a'* și *c* în funcție de $C_A$, obținându-se două drepte (fig. 7) ale căror ecuații sunt:

$$a' = 0{,}91 \cdot 10^{-3} \cdot C_A \tag{7}$$

$$c = 1 + 1{,}77 \cdot 10^{-3} \cdot C_A \tag{8}$$

Relația existentă între coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă și parametrii procesului de extracție reactivă poate fi scrisă, astfel:

$$k_P = 0{,}91 \cdot 10^{-3} \cdot C_A \cdot i^{1 + 1{,}77 \cdot 10^{-3} C_A} \tag{9}$$

Cu această expresie au fost calculate valorile coeficientului individual de transfer de masă și, apoi, raportul între valorile determinate prin calcul și cele experimentale. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

VALORILE EXPERIMENTALE, $k_P$, ȘI CELE CALCULATE, $k_{P_t}$, ALE COEFICIENTULUI INDIVIDUAL DE TRANSFER DE MASĂ AL PENICILINEI G ÎN FAZA APOPASĂ

| $C_A$, g/l | $i$, m/s | $k_P \cdot 10^3$, $s^{-1}$ | $k_{P_t} \cdot 10^3$, $s^{-1}$ | $k_{P_t}/k_P$ | $r_{med}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 64 | 0,025 | 1,00 | 0,96 | 0,96 | 1,016 |
| | 0,050 | 1,75 | 2,07 | 1,18 | |
| | 0,100 | 3,90 | 4,48 | 1,15 | |
| | 0,165 | 7,00 | 7,83 | 1,11 | |
| 92 | 0,025 | 1,15 | 1,15 | 1,00 | |
| | 0,050 | 2,60 | 2,57 | 0,99 | |
| | 0,100 | 6,40 | 5,75 | 0,90 | |
| | 0,165 | 11,25 | 10,30 | 0,92 | |
| 166 | 0,025 | 1,30 | 1,28 | 0,98 | |
| | 0,050 | 3,10 | 3,13 | 1,01 | |
| | 0,100 | 7,70 | 7,68 | 0,997 | |
| | 0,165 | 14,80 | 14,68 | 0,999 | |

După cu se observă din tabelul 3, corelația stabilită între coeficientul individual de transfer de masă și variabilele care influențează procesul de extracție redă cu suficientă exactitate efectul condițiilor de lucru asupra transferului de masă al penicilinei G în faza apoasă. Practic, numai în cazul concentrației agentului de extracție de 64 g/l s-au înregistrat abateri maxime de la valorile determinate experimental, respectiv 11, 15 și 18% în celelalte cazuri abaterea fiind cuprinsă în intervalul 0-10%. Abaterea medie, calculată cu ajutorul raportului mediu al coeficienților de transfer de masă teoretici și experimentali, $r_{med}$, este de 1,6%.

## Concluzii

În cercetările prezentate s-a realizat o continuare a analizei mecanismului transferului de masă al penicilinei G în procesul de extracție reactivă cu Amberlite LA-2, arătându-se că pentru intensități ale agitării mai mici de 0,165 m/s difuzia solutului reprezintă etapa limitativă, indiferent de concentrația agentului de extracție în solvent. Peste această valoare, extracția reactivă este controlată de reacția chimică dintre componenții sistemului.

Corelația dintre coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă și doi dintre cei mai importanți parametri care influențează procesul, respectiv concentrația agentului de extracție și intensitatea agitării, stabilită în condițiile în care difuzia este etapa determinantă, constituie o evaluare cantitativă a efectului celor doi parametri asupra transferului de masă. Această expresie poate fi completată și prin luarea în calcul a altor factori, cum ar fi: *p*H soluției apoase, concentrația inițială a antibioticului sau raportul volumic al celor două faze, care au, însă, o influență mai redusă.

## Notații

$C_P$ - concentrația momentană a penicilinei G în faza apoasă, g/l;

$C_A$ - concentrația agentului de extracție în faza organică, g/l;

$k_P$ - coeficientul individual de transfer de masă al penicilinei G în faza apoasă determinat experimental, $s^{-1}$;

$k_{Pt}$ - coeficientul individual de transfer de masă teoretic al penicilinei G în faza apoasă, $s^{-1}$;

$i$ - intensitatea agitării, m/s;

$r_{med}$ - valoarea medie a raportului coeficienților individuali de transfer de masă ai penicilinei G determinați teoretic și experimental;

$t$ - timpul de extracție, s;

$Y$ - randamentul extracției reactive, %.

## Bibliografie


1. ONISCU, C., CAȘCAVAL, D., HOROBA, E., și DUMITRAȘCU, A., Rev.Chim.(București), **44**, nr. 12, 1993, p. 1021
2. ONISCU, C., TUDOSE, R. și CAȘCAVAL, D., Rev.Roum.Chim., **39**, nr. 11, 1994, p. 1343
3. ONISCU, C., CAȘCAVAL, D., și LUNGU, V., Bul.I.P., **40**, nr. 1-4, 1994
4. BALABAN, C., Strategia experimentării și analiza datelor experimentale, Ed. Academiei Române, București, 1993, p. 94


Intrat în redacție: 2 V 1995

COSTEL SÂRBU

# Determinarea potenţiometrică a clorurii din apele minerale folosind metoda adaosului standard

C.Z.: 545.37

*The graphical and different standard addition methods for potentiometric determination of chloride in mineral waters were compared. Gran method and computer iterative method show the most efficient way of computing data in analytical electrochemistry.*

Ionul clorură este prezent în toate sursele de apă potabilă şi, de asemenea, în toate categoriile de apă minerală. În ceea ce priveşte apa minerală concentraţia clorurii poate varia în limite foarte largi. Totuşi, în apele minerale de masă, concentraţia clorurii rar depăşeşte 100 ppm.

Concentraţia ridicată a ionului clorură în apa potabilă sau minerală nu are efecte toxice asupra oamenilor. Limita maximă stabilită la 250 mg/L în apa potabilă a avut mai mult motive de gust, decât de protecţie.

Deşi au apărut metode foarte performante de analiză a ionilor în soluţie, cum ar fi cromatografia ionică, totuşi, folosirea electrozilor ion selectivi este în prezent larg răspândită pentru determinarea ionilor $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$,$Cl^-$, $F^-$, $S^{2-}$, $CN^-$, $NO_3^-$, $HCO_3^-$, $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ în apele naturale şi reziduale.

În analiza apei, potenţiometria cu electrozi ion selectivi este bine cunoscută ca fiind o metodă simplă şi rapidă [1]. Electrozii selectivi pentru ionul clorură sunt, în general, confecţionaţi pe bază de clorură de argint şi sulfură de argint ca material sensibil [2]. În vederea determinării ionului clorură din apă, s-au folosit diferite metode clasice cum ar fi titrarea potenţiometrică şi metoda adaosului cunoscut, precum şi potenţiometria directă cu electrodul clorură ion selectiv [3-5].

Plecând de la lucrările iniţiate de profesorul Liteanu şi colaboratorii [6-9], s-a pus la punct un electrod sensibil la ionul clorură care, de mai mulţi ani, este comercializat de Institutul de Chimie Cluj - Napoca sub denumirea EMIS - Cl.

Folosit în condiţii optime de *p*H şi tărie ionică, electrodul EMIS - Cl prezintă un răspuns conform ecuaţiei lui Nerst între $10^{-1}$M şi $10^{-5}$M.

În această lucrare s-a determinat concentraţia clorurii în apa minerală Borsec cu ajutorul electrodului EMIS -Cl folosind diferite metode potenţiometrice.

## Procedee analitice

*Titrarea potenţiometrică*

Determinarea punctului de echivalenţă s-a realizat prin:
- metoda grafică clasică inclusiv derivata de ordinul I;
- metoda de linearizare Gran.

*Măsurarea directă prin calibrare simplă*

Măsurarea directă a concentraţiei prin calibrare simplă presupune un răspuns Nernstian al electrodului. Metoda calibrării este cea mai simplă şi rapidă metodă de determinare a concentraţiei. Răspunsul logaritmic reprezintă una din dificultăţile acestei metode:

Conf. dr. ing. COSTEL SÂRBU, Universitatea "Babeş Bolyai", Cluj - Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

$$E_i = E^o + S\log C_i \quad (1)$$

unde:

$E_i$ este răspunsul pentru specia $i$;

$C_i$ - concentrația pentru specia $i$, considerând forța ionică constantă;

$E^o$ și $S$ - constante pentru un electrod dat.

Măsurile directe prin simpla calibrare pot fi controlate prin metodele adaosului standard.

*Metoda adaosului standard*

Metoda adaosului standard la volum constant [10]

Instrumentele cu răspuns sunt acelea al căror răspuns, $R$, este direct proporțional cu concentrația, $C$, în forma: $R = kC$, unde $k$ este o constantă de proporționalitate. În cazul acestei metode se prepară o serie de soluții în așa fel încât fiecare conține un volum constant, $V_x$, din soluția necunoscută, $C_x$, și $NV_s$ unități din standardul, $C_s$, unde $NV_s$ reprezintă unități multiple ($N = 0, 1, 2$ etc.) ale unui volum fix, $V_s$. Fiecare soluție este apoi diluată la un volum constant $V_t$. Răspunsul linear, $R_N$, obținut pentru fiecare soluție este de forma:

$$R_N = k\left(\frac{V_x C_x}{V_t} + \frac{NV_s C_s}{V_t}\right) \quad (2)$$

Introducând:

$$f_x = V_x / V_t \text{ și } f_s = V_s/V_t$$

atunci,

$$R_N = k\,(f_x C_x + N f_s C_s) \quad (3)$$

care, este ușor de observat, reprezintă ecuația unei drepte atunci când $R_N$ se reprezintă în funcție de $N$.

În cazul măsurărilor potențiometrice, tensiunea celulei electrochimice se măsoară pentru fiecare soluție, adică $E_0$ pentru $N = 0$, $E_1$ pentru $N = 1$ ș.a.m.d. Se obțin astfel următoarele relații:

$$(N = 0)\; E_o = E^o + S\log (f_x C_x) \quad (4)$$

$$(N > 0)\; E_N = E^o + S\log (f_x C_x + NF_s C_s) \quad (5)$$

Dacă se scade ecuația (4) din toate valorile ecuației (5) se obține:

$$(E_N - E_o) = S\log \left(\frac{f_x C_x + N f_s C_s}{f_x C_x}\right) \quad (6)$$

sau

$$(E_N - E_o) = S\log (1 + NK) \quad (7)$$

unde:

$$K = \frac{f_s C_s}{f_x C_x} = \frac{V_s C_s}{V_x C_x} \quad (8)$$

Deoarece ecuația (7) este imposibil de linearizat, calcularea parametrilor S și K nu se poate realiza prin metode simple de calcul, de exemplu, metoda celor mai mici pătrate obișnuită [11]. O metodă aproximativă se poate folosi, totuși [12]. În acest caz se consideră că $S$ este "Nerstian" și se determină din curba de calibrare simplă prin metoda celor mai mici pătrate. Folosind această valoare a pantei, se reprezintă grafic următoarea ecuație derivată prin operații simple din ecuația (7):

$$10^{(Eo-En)/S} = 1 + NK \quad (9)$$

adică:

$$\text{antilog}(\Delta E/S - 1) = f(N) \quad (10)$$

Această reprezentare permite calcularea constantei $K$ și a concentrației necunoscute.

Cel mai bun procedeu rămâne, însă, metoda iterativă computerizată [13]. Această tehnică bazată pe metoda celor mai mici pătrate în cazul nelinear rezolvă cu ușurință dificultățile amintite oferind, în același timp, și erorile de estimare. În acest sens prin aproximări succesive calculele bazate, în general, pe o dezvoltare Taylor sunt repetate până la convergența (rafinarea) valorilor corespunzătoare parametrilor $E^o$, $S$ și respectiv $K$.

Metoda adaosului standard la volum variabil

Într-un asemenea experiment, deoarece realizarea unui volum constant nu este posibilă, ecuațiile corespunzătoare răspunsului logaritmic capătă următoarea formă:

$$(N=0)\ E_o = E^o + S\log(C_x) \tag{11}$$

$$(N>0) \qquad E_N = E^o + S\log\left(\frac{V_x C_x + NV_s C_s}{V_x + NV_s}\right) \tag{12}$$

Dacă se scade ecuația (11) din ecuația (12) se obține următoarea ecuație:

$$(E_N - E_o) = S\log\left(\frac{V_x + NV_s K}{V_x + NV_s}\right) \tag{13}$$

unde:

$$K = C_s/C_x$$

Ecuația (13) poate fi, de asemenea, rezolvată ușor pentru $K$ și $S$ cât și pentru $E^o$, inclusiv prin metoda iterativă discutată mai sus.

Un caz mai general îl constituie adaosul multiplu când se folosește linearizarea grafică Gran [13-15] a ecuației:

$$E = E^o - S\log\left(\frac{C_o V_o + VC}{V_o + V}\right) \tag{14}$$

Rearanjând ecuația (14) și considerând $E^o$ constant se obține ecuatia (15) care se reprezintă grafic:

$$(V_o + V)\,10^{-E/S} = \text{const.}\,(C_o V_o + CV) \tag{15}$$

Reprezentând grafic $(V_o + V)\,10^{-E/S}$ în funcție de $V$ se obține o dreaptă, care intersectează abscisa la valoarea, $V_e$, corespunzătoare volumului de echivalență, din care, apoi, se calculează concentrația necunoscută, $C_o = CV_e/V_o$.

**Reactivi și aparatură**

- soluție standard clorură de sodiu 1000 ppm $Cl^-$;
- soluție standard azotat de argint 0,0141 mol. $L^{-1}$;
- soluție azotat de potasiu 0,1 și respectiv 0,4 mol. $L^{-1}$;
- soluție acid azotic 1 mol $L^{-1}$;
- electrod tip EMIS-C1 (Institutul de Chimie Cluj-Napoca);
- electrod de referință cu dublă joncțiune Ag/AgCl;
- ionometru ORION RESEARCH microprocessor ionanalyser /901.

*Modul de lucru*

La 50 mL probă se adaugă 4 mL acid azotic 1 mol . $L^{-1}$ și se titrează cu soluție de azotat de argint. La linearizarea Gran s-a folosit panta obținută cu ajutorul metodei iterative computerizată aplicată în cazul metodei adaosului standard la volum constant ($S = 43,3$). În cazul metodei adaosului standard s-au adăugat soluțiilor de calibrare 6 mL $KNO_3$ 1 mol $L^{-1}$ și respectiv 4 mL acid azotic 1 mol . $L^{-1}$, după care s-a măsurat potențialul de ieșire al electrodului EMIS - Cl cu ajutorul ionometrului ORION. În acest caz pentru pantă s-a obținut valoarea, $S = 43,3$, iar pentru K valoarea 1,993.

**Rezultate și discuții**

Rezultatele obținute în cazul titrării potențiometrice sunt redate în tabelul 1, iar în tabelul 2 sunt prezentate rezultatele obținute în cazul metodei adaosului standard la volum constant.

Curba de titrare corespunzătoare, precum și derivata de ordinul I sunt arătate în figura 1 și respectiv figura 2. În figura 3 este reprezentată linearizarea Gran a curbei de titrare. Aplicând metoda celor mai mici pătrate obișnuită s-a calculat un volum de echivalență egal cu 2 mL. În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele privind concentrația clorurii în apa minerală Boresc obținute folosind metodele de calcul discutate comparativ cu metoda fotometrică Hach (metoda azotatului de mercur) [16].

**Tabelul 1**

REZULTATELE OBȚINUTE LA TITRAREA A 50 mL APĂ MINERALĂ CU AZOTAT DE ARGINT FOLOSIND IONOMETRUL ORION ȘI ELECTRODUL EMIS-Cl

| $V(AgNO_3)$, mL | $E$, mV | $(Vo + V) . 10^{-E/S}$ |
|---|---|---|
| 0,0 | 213,2 | |
| 0,5 | 220,0 | |
| 1,0 | 230,7 | |
| 1,4 | 244,3 | |
| 1,6 | 254,5 | |
| 1,8 | 275,7 | |
| 2,0 | 305,6 | $6,54 . 10^7$ |
| 2,2 | 331,3 | 21,40 .- |
| 2,4 | 345,1 | 40,51.- |
| 2,6 | 353,9 | 60,93.- |
| 3,0 | 365,1 | 102,73.- |
| 3,5 | 374,5 | 159,74.- |
| 4,0 | 381,3 | 220,38.- |
| 5,0 | 390,2 | 337,90.- |

**Tabelul 2**

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN CAZUL DETERMINĂRII CLORURII PRIN METODA ADAOSULUI STANDARD

| N | $E$, mV | $\Delta E = E_o - E_n$, mV |
|---|---|---|
| 0 | 302,5 | 0 |
| 1 | 323 | 20,5 |
| 2 | 332 | 29,5 |
| 3 | 338 | 35,5 |
| 4 | 343,5 | 41 |
| 5 | 347 | 44,5 |

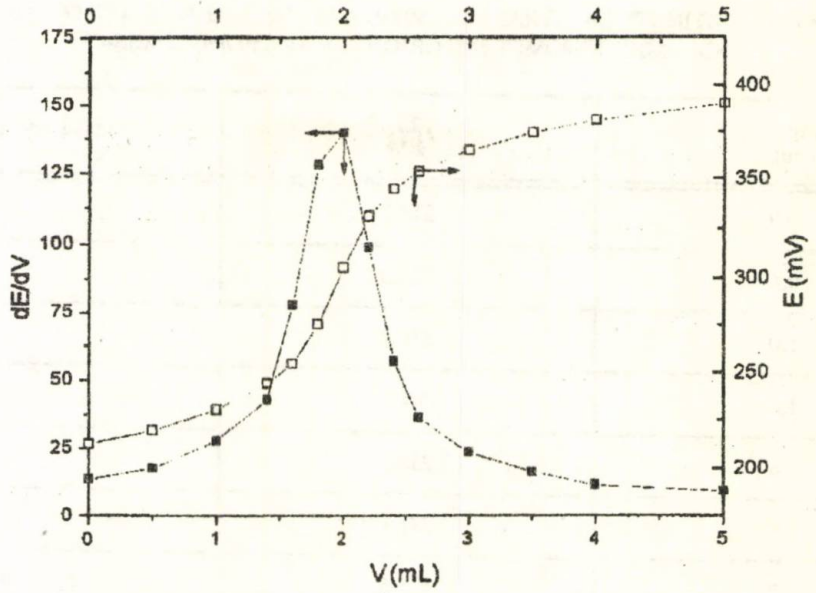



Fig. 1, 2. Rezultatele titrării potențiometrice a clorurii din apa minerală Boresc

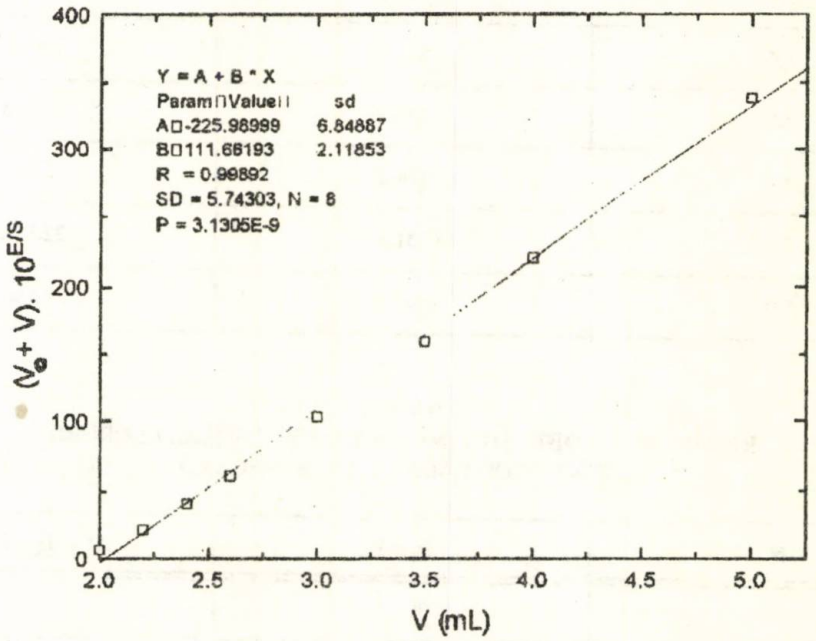



Fig. 3. Reprezentarea Gran

**Tabelul 3**

REZULTATELE FINALE PRIVIND CONCENTRAȚIA CLORURII ÎN APA MINERALĂ BORSEC (ppM)

| Metodă | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Titrare | Gran | Calibrare simplă | Adaos standard | HACH |
| 19,7 | 19,7 | 18,6 | 20,6 | 20,5 |

## Concluzii

Electrodul ion - selectiv pentru clorură (EMIS - Cl) permite măsurări rapide, simple, economice şi precise ale ionului clorură în apele minerale. Este interesant de remarcat, de asemenea, că rezultatele obţinute folosind diferite metode de calcul al punctului de echivalenţă nu diferă semnificativ, volumul de echivalenţă fiind în toate cazurile egal cu 2 mL. Mai mult, rezultatele obţinute privind concentraţia clorurii în apa minerală Boresc sunt într-o bună concordanţă cu cele obţinute prin metoda fotometrică standard (Hach), precum şi cu valoarea indicată de furnizor. În ceea ce priveşte folosirea reprezentărilor Gran şi a metodelor de ajustare iterativă, trebuie sublinat că, deşi acestea au fost menţionate frecvent în literatura analitică şi au început să apară în cărţile fundamentale li se dă, totuşi, o atenţie scăzută.

## Bibliografie


1. MACINI, M. şi LIBERTIA, A., Sci. Total Environ., **37**, 1984, p. 121
2. FOMBON, J.J., Analusis, **16**, 1988, p. LV (dossier)
3. FRUEH, P.U., Lab., 15, 1985, p. 86
4. HARA, H., şi OKAZAKI, S., Analyst, **109**, 1984, p. 1317
5. HARA, H., WAKIZAKA, Y. şi OKAZAKI, S., Analyst, **110**, 1985, p. 1087
6. LITEANU, C., POPESCU, I. C. şi CIOVÎRNACHE, V., Talanta, **19**, 1972, p. 985
7. POPESCU, I.C., LITEANU, C. şi SAVICI, L., Brevet RO, nr. 65220, 1976
8. POPESCU, I.C. şi LUJERDEAN, A., Rev. Chim., (Bucureşti), **27**, 1976, p. 533
9. LITEANU, C., ŞTEFĂNIGĂ, E. şi HOPÈRTEAN, E., Rev. in Anal. Chim., **5**, 1981, p. 159
10. SÂRBU, C., LITEANU, V. şi GRECU, R., Rev. Roum. Chim., **40**, 1995
11. SÂRBU, C., Anal. Lett., **28**, 1995, p. 2077
12. BARNHARD, R.J., J. Chem. Educ., **60**, 1983, p. 679
13. BRAND, M.J.D. şi RECHNITZ, G.A., Anal. Chem., **42**, 1970, 1172
14. GRAN, G., Acta Chem. Scand., **4**, 1950, p. 559
15. GRAN, G., Analyst, **77**, 1952, p. 661
16. *** Water Analysis Handboock, Hach Chemical Co., 1992, p. 760


Intrat în redacţie: 20.X.1995


**3rd International Symposium on Environmental Biotechnology**

*(Al 3-lea Simposion Internaţional de Biotehnologia Protecţiei Mediului).*

94th Event of the European Federation of Biotechnology
(Al 94-lea Eveniment al Federaţiei Europene de Biotehnologie)
Ostende, Belgia,
21-24 aprilie 1997

Secretariat: Mrs. R. Peys,
KUIV, Inginieurshuis, Desguinlei 214,
B-2018, Antwerpen, Belgium
Tel.: +32-3-2160996
Fax: +32-3-2160689

**8th European Congress on Biotechnology: Biotechnology approaches the Third Millenium, 70th Event of the European Federation of Biotechnology**

*(Al 8-lea Congres European de Biotehnologie; Biotehnologia în apropierea mileniului trei; Al 70-lea Eveniment al Federaţiei Europene de Biotehnologie)*
18-22 august 1997,
Budapesta, Ungaria

Secretariat: IBUSZ, Travel Congress, Dept.
Ferenciek tere 10.
H-1053 Budapest V. Hungary
Tel.: +36-1-1175212
Fax: + 36-1-1189161

EUGEN ROMAN
CRISTINA CIMPOERU
MIHAI V. POPA
CRISTIAN CRĂCIUN

# Noi inhibitori pentru combaterea coroziunii în apa de zăcământ în prezența $CO_2$

C.Z.: 66.022.373:620.193

*The effect some amides, got from carboxylic acids, with more than 16 carbon and di-, tri- and tetramine atoms, have upon the J-55 steel corrosion in formation water, in the presence of $CO_2$, was studied. Under laboratory conditions, the tested substances determined a corrosion rate reduction of 70-80%, in the temperature range of 20-60°C.*

Coroziunea materialelor metalice în ape de zăcământ este un proces complex, viteza și forma atacului fiind influențate de un număr ridicat de factori - salinitate, *p*H, gaze dizolvate ($CO_2$ și $H_2S$), temperatură, viteză de curgere [1-4]. Aplicarea inhibitorilor ca mijloc de reducere a fenomenelor de coroziune presupune efectuarea unor măsurători, care să țină cont de toți factorii amintiți [5], astfel putându-se obține un tratament eficient.

Această lucrare se referă doar la testele de laborator privind posibilitățile de utilizare a unor amide ca inhibitori de coroziune pentru apă de zăcământ în prezența $CO_2$. Concentrațiile efective de inhibitor vor fi stabilite doar după continuarea măsurătorilor în condiții cât mai apropiate de cele reale.

## Partea experimentală

S-a determinat viteza de coroziune a oțelului J-55 în apă de zăcământ, cu barbotare moderată de dioxid de carbon, în absența și în prezența unor inhibitori de coroziune. Compușii testați fac parte din clasa amidelor, fiind obținute din acizi alifatici cu peste 16 atomi carbon și din di-, tri- sau tetraamine.

Inhibitorii testați (10 compuși) au fost sintetizați de Institutul de Cercetări Tehnologice, Câmpina, filiala București. Concentrația utilizată pentru tot setul de compuși a fost de 200 ppm. S-au folosit probe din oțelul J-55, modul de pregătire a suprafeței fiind prezentat în lucrările anterioare [1-2]. S-au calculat indicii gravimetrici de coroziune și eficiențele de inhibiție după menținerea în mediu corosiv timp de 168 h, pentru trei temperaturi - temperatura camerei, 40 și 60°C.

În paralel, s-au trasat curbe potențiostatice catodice și anodice în același sistem (apă + $CO_2$ + 200 ppm inhibitor), folosind o celulă cu trei electrozi și un montaj potențiostatic obișnuit. Potențialele s-au măsurat față de electrodul saturat de calomel. Viteza de variație a potențialului electrodului de lucru a fost de 50 mV/5 min. Măsurătorile au fost efectuate pe electrozi menținuți în mediul corosiv timp de 168 h.

## Rezultate și discuții

În condițiile de testare - mediu relativ static (barbotare moderată de $CO_2$, fără agitare suplimentară), apa de zăcământ luată în studiu prezintă o corosivitate medie față de oțelul J-55 (de ordinul $10^{-2}$ mm/an). Ca o consecință a scăderii concentrației de dioxid de carbon, odată cu creșterea temperaturii, viteza de coroziune nu este afectată prea mult de variația temperaturii mediului. Suprafața probelor rămâne curată după testare, indiferent de mediu. Nu se observă apariția coroziunii locale.

Concentrația de 200 ppm inhibitor asigură reduceri importante ale vitezei de coroziune - peste 80% la temperatura camerei (tabelul 1). Vitezele de coroziune sunt de ordinul $10^{-3}$ mm/an la temperatura camerei și la 40°C. Odată cu creșterea temperaturii, eficiența de inhibiție scade, rămânând în general la valori ridicate chiar la 60°C (peste 70% în majoritatea cazurilor). Variația eficienței de inhibiție cu temperatura este diferită în funcție de compus.

Dr. chim. EUGEN ROMAN, chim. CRISTINA CIMPOERU, dr. chim. MIHAI V. POPA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu", București. Ing. CRISTIAN CRĂCIUN, Institutul de Cercetări și Proiectări Tehnologice, Câmpina

**Tabelul 1**

COROZIUNEA OȚELULUI J-55 ÎN APĂ DE ZĂCĂMÂNT ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR (200 ppm)

| Mediul | Temperatura camerei | | 40°C | | 60°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v_{cor.}$, mm/an | $I$, % | $v_{cor.}$, mm/an | $I$, % | $v_{cor.}$, mm/an | $I$, % |
| Apă de zăcământ | $2,58.10^{-2}$ | - | $4,05.10^{-2}$ | - | $4,90.10^{-2}$ | - |
| $+H_1$ | $3,71.10^{-3}$ | 83,69 | $7,57.10^{-3}$ | 81,31 | $1,22.10^{-2}$ | 75,10 |
| $+H_2$ | $4,67.10^{-3}$ | 81,90 | $8,13.10^{-3}$ | 79,91 | $1,25.10^{-2}$ | 74,49 |
| $+H_3$ | $5,28.10^{-3}$ | 79,14 | $7,74.10^{-3}$ | 80,89 | $1,10.10^{-2}$ | 77,75 |
| $+H_4$ | $5,19.10^{-3}$ | 79,88 | $8,00.10^{-3}$ | 80,24 | $9,97.10^{-3}$ | 79,65 |
| $+H_5$ | $5,10.10^{-3}$ | 80,23 | $7,91.10^{-3}$ | 80,47 | $1,08.10^{-2}$ | 77,51 |
| $+H_6$ | $4,83.10^{-3}$ | 81,28 | $6,49.10^{-3}$ | 83,98 | $1,25.10^{-2}$ | 74,49 |
| $+H_7$ | $5,79.10^{-3}$ | 77,58 | $9,22.10^{-3}$ | 74,77 | $1,24.10^{-2}$ | 74,69 |
| $+H_9$ | $3,32.10^{-3}$ | 87,13 | $7,66.10^{-3}$ | 81,09 | $1,52.10^{-2}$ | 68,98 |
| $+E_{93}$ | $4,58.10^{-3}$ | 82,25 | $9,50.10^{-3}$ | 75,63 | $1,23.10^{-2}$ | 74,69 |
| $+RE_{96}$ | $2,63.10^{-3}$ | 89,91 | $5,82.10^{-3}$ | 85,45 | $1,03\text{-}10^{-2}$ | 78,98 |

**Tabelul 2**

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI J-55 ÎN APĂ DE ZĂCĂMÂNT + $CO_2$ ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR (200 ppm) LA TEMPERATURA CAMEREI

| Mediu | $E_{cor.}$, mV | $i_{cor.}$, uA/cm$^2$ | $I$, % |
|---|---|---|---|
| Apă zăcământ | -660 | 5,0 | - |
| $+H_1$ | -580 | $7,3.10^{-1}$ | 85,44 |
| $+H_2$ | -550 | $7,0.10^{-1}$ | 86,00 |
| $+H_3$ | -530 | $6,5.10^{-1}$ | 87,00 |
| $+H_4$ | -580 | $8,0.10^{-1}$ | 84,00 |
| $+H_5$ | -550 | 1,0 | 80,00 |
| $+H_6$ | -560 | $8,3.10^{-1}$ | 83,67 |
| $+H_7$ | -560 | $8,3.10^{-1}$ | 83,67 |
| $+H_9$ | -560 | $6,8.10^{-1}$ | 86,40 |
| $+E_{93}$ | -590 | $9,3.10^{-1}$ | 82,00 |
| $+RE_{96}$ | -550 | $6,0.10^{-1}$ | 88,00 |

Se poate considera că, în condiţii de laborator, toţi compuşii prezintă eficienţe de inhibiţie ridicate. În absenţa formulei chimice nu se pot face corelaţii structură - inhibiţie. Se poate doar presupune că această corelaţie nu va fi evidentă, datorită numărului mare de atomi de carbon din moleculă şi posibilităţilor multiple de legare ale moleculei organice la suprafaţa metalică (mai multe grupări cu azot). Pentru aplicarea efectivă a produşilor, deci pentru stabilirea concentraţiei efective de inhibitor, determinările ulterioare trebuie să ţină cont de factorii din exploatare - presiune parţială $CO_2$, *p*H, viteză de curgere.

Rezultatele măsurătorilor electrochimice sunt în concordanţă cu testele gravimetrice (tabelul 2). În figura 1 sunt prezentate comparativ curbele potenţiostatice în apă de zăcământ în absenţa şi în prezenţa compuşilor $H_5$ şi $E_{93}$.

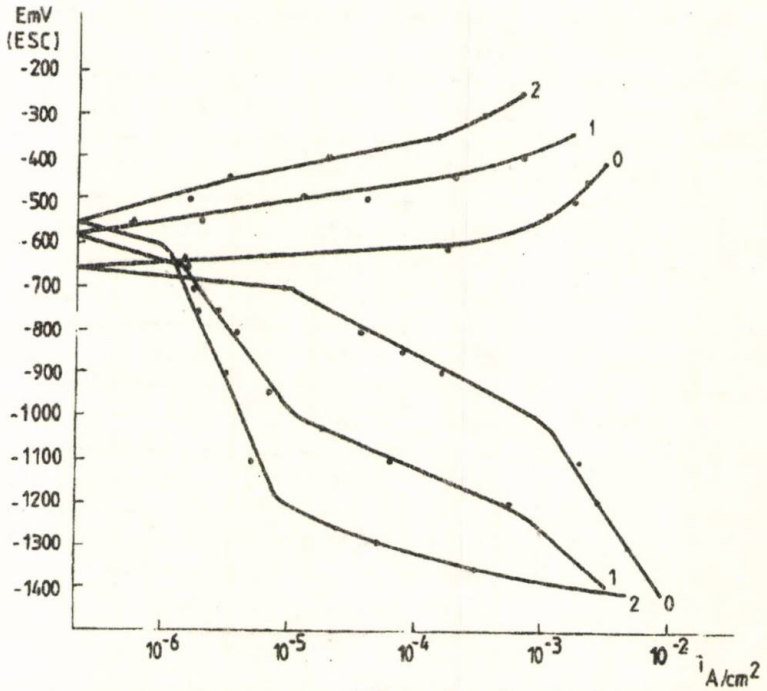



Fig. 1. Curbe potenţiostatice pentru oţelul J-55 în apă de zăcământ, la temperatura camerei, în absenţa (*0*) şi în prezenţa compuşilor $E_{93}$ (*1*) şi $H_5$ (*2*), concentraţie 200 pp

Atât în apa fără inhibitor, cât şi în prezenţa acestora, procesul lent, deci cel care controlează viteza de coroziune, este reacţia catodică. Pentru ape sărate, care conţin $CO_2$, această reacţie cuprinde şi treptele [3]:

$$2CO_2 + 2H_2O + 2e^- \text{---> } 2HCO_3^- + H_2$$

$$2HCO_3^- + 2e^- \text{---> } H_2 + CO_3^{2-}$$

Vitezele de coroziune şi, deci, eficienţele de inhibiţie au fost aproximate grafic doar din curbele catodice. Prin adsorbţia inhibitorilor de coroziune, potenţialele de coroziune se deplasează spre valori pozitive, iar pantele catodice cresc evident. Apar diferenţe între compuşi în ceea ce priveşte domeniul catodic de potenţiale în care acţionează. Pentru curbele anodice, influenţa adsorbţiei inhibitorilor este scăzută. Compusul $E_{93}$ induce o oarecare încetinire a procesului de dizolvare.

## Concluzii

1. Substanţele testate, amide derivate de la acizi alifatici cu peste 16 atomi de carbon şi poliamide, asigură reduceri importante ale vitezei de coroziune a oţelului J-55 în apă de zăcământ în prezenţa $CO_2$.

2. Substanţele acţionează în special asupra procesului catodic, proces care controlează coroziunea oţelului în mediul respectiv.

3. Pentru stabilirea concentraţiei optime efective de inhibitor, trebuie continuate investigaţiile în condiţii apropiate de cele reale din exploatare.

## Bibliografie

1. POPA, M.V., ROMAN, E. şi CONSTANTINESCU, V., Mine, petrol şi gaze, **37**, 1986, p. 146
2. ROMA, E. şi POPA, M.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 539
3. XIA, Z., CHOU, K. -, şi SZKLARSKA - SMIALOWSKA, Z., Corrosion, **45**, 1989, p. 636
4. CROLET, J.-L., Progress in the Understanding and Prevetion of Corrosion, **I**, The Institute of Materials, Londra, 1983, p. 473
5. HAUSLER, R.H., STEGMANN, D.W. şi STEVENS, R.F., Corrosion, **45**, 1989, p. 858

Intrat în redacţie: 20 I 1995

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6342120

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

**exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:**

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**


# Plante, principii active și medicamente naturale noi

## Ștevia

## I. Principii active: acțiune terapeutică

Plantă din flora spontană, dar și plantă de cultură ștevia (Rumex) există în multiple varietăți. Se menționează astfel Rumex alpinus, acvaticus, crispus conglomeratus, limosus, obtusifolium, patientia și vesicarium, toate integrându-se în familia Poligonaceae [1,3].

La noi sunt prezente îndeosebi, varietățile: ștevia oilor, stegie, steghie (Rumex alpinus) pe lângă stâne apline, ștevia de baltă (Rumex aqvaticus) și ștevia de grădină (Rumex patientia). Măcrișul (Rumex acetisa) face parte din aceiași familie.

Plantă ierboasă, perenă cu tulpină înaltă, bogat acoperită cu frunze, erectă cu șanțuri longitudinale adânci, în sol formează un rizom târâtor gros ramificat, puternic, de culoare brun roșcată.

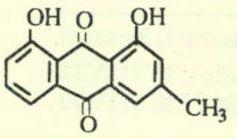
Se utilizează terapeutic de obicei rizomii recoltați de la diferite specii "rumicis radix"; fragmente întregi tăiate longitudinal, de grosime 2-3 cm [4] recoltate în perioadele martie - mai sau septembrie - octombrie când conținutul în substanțe active este maxim.

O trecere în revistă a literaturii recent apărute legată de principiile active și activitatea terapeutică a șteviei, conduce la concluzia că interesante sunt nu numai rădăcinile ci și frunzele și chiar semințele de ștevie. Se menționează următoarele acțiuni farmacologice: pentru uz intern laxativ alcalinizant gastric, diuretic, depurativ, antipiretic, tonic, vermifug, antihemoroidal vitaminizant, mineralizant, antimicrobian, antioxidant, antitumoral, iar pentru uz extern: astringent, cicatrizant, bactericid antiinflamator, antiacneic.

Metode fizico-chimice moderne sunt curent folosite pentru investigarea pricipiilor active din ștevie.

Cromatografia de gaze cuplată cu spectrofotometria de masă, ultraviolet, infraroșu, cromatografia de lichide de înaltă performanță [5-7], rezonanța magnetică nucleară $C^{13}$ [8], cromatografia de strat subțire, au contribuit mult la investigarea structurii și determinarea cantitativă a principiilor active din ștevie.

Pentru cei mai importanți compuși din punct de vedere terapeutic existenți în rădăcinile de ștevie se menționează derivații antrachinonici de tipul glicozidelor antronice și diantronice reocriol crisofan, reoal, emodol, fiscionină, hidroximetil antrachinone de tipul acidului crisofanic (I).



**(I) Acid crisofanic**

De fapt, rădăcinile sunt standardizate prin determinarea conținutului, în derivați antrachinonici, și sunt utilizate adeseori ca laxativ ușor, știut fiind că unii derivați hidroximetilantrachinonici măresc perestaltismul intestinului gros. În multe preparate laxative rădăcinile de ștevie înlocuiesc pe cele de revent (Rhizoma rhei) [4] alături de derivații antrachinonici, rădăcinile conțin derivați cu proprietăți antimicrobiene și antioxidante [11].

Antocianidine și protoantocianidine au fost identificate, de asemenea, în preparatele din ștevie. Derivații protoantocianidinici dau prin hidroliză cianidină, catehină și epicatehină. S-a dovedit experimental că acești compuși prezintă activitate antiagregant plachetară, contribuind la fluidificarea sângelui [12].

O mențiune specială trebuie făcută pentru derivații de naftalină identificați în ștevie, care prezintă proprietăți antimicrobiene și antioxidante. Un exemplu recent citat pentru remarcabila acțiune antimicrobiană, este tracrisona (2-acetil-1,8 dihidroxi-3 metil 6 metoxinaftalină). Foarte înrudită cu aceasta este musizina (MUS - 2 acetil - 1,8 dihidroxi - 3 metil naftalina) izolată din rădăcinile de ștevie și având acțiune antioxidantă superioară butilhidroxianisolului sau δ tacoferolului [13]. Alți derivați polifenolici, diferite taninuri existente în rădăcinile de ștevie contribuie, de asemenea, la acțiunea antimicrobiană și antioxidantă a preparatelor [14].

Frunzele de ștevie conțin remarcabile cantități de clorofilă și carotenoizi [15]. Alături de aceștia sunt menționate vitamine din grupa vitaminelor B acid pantotenic, piridoxină [16], vitamina C, K, acid linolic și linolenic [4, 17].

În ultimul timp este discutată acțiunea antitumorală a unor preparate din anumite specii de ștevie, insistându-se asupra izolării unor polizaharide R.A-polizaharidă cu activitate imunomodulatoare [18]. O indicație și mai recentă [19] menționează pentru esterul metilic al acidului clorogenic izolat din fructele unei varietăți de ștevie activitatea H.I.V. proteaz inhibitoare [20].

Frunzele de ștevie au și o mare valoare alimentară, ele conțin zaharuri, lipide, proteine și aminoacizi, fiind foarte potrivite pentru industria fibrelor alimentare [21].

Numeroase oligoelemente din ștevie Cu, Cd, Mg, Se, Co, Mo, Sb [22] recomandă preparatele de ștevie în tratamentul unor stări de carență vitaminică și minerală.

**Bibliografie**


1. BORZA, A., Dicționar Etnobotanic, Ed. Academiei RSR, București., 1984
2. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, F & Still Commerce, București, 1995
3. MESSEGUE, M., Mon herbier de Santé, La Fonte Tchou, 1976, Paris
4. GRIGORESCU, E., colectiv " Plante medicinale fitochimice și fitoterapie" I, Ed. Medicală, Bucuresti, 1993
5. BASHKA RACHARY, K. "Food Chem., **54**, nr. 2, 1995, p. 189
6. SRIDHAR, R., J. Agric. Food. Chem., **41**, nr. 2, 1993, p. 61
7. DJOZAN, D., Talanta 42, nr. **6**, 1995, p. 861
8. * * *, Chem. Abstr. 108, 14720 S.C. 1988
9. DEMIRAZER, L.D., Pharmazie, **49**, nr. 12, 1994, p. 936
10. KHAN, A.S., Pak. J. Biochem., **21**, nr. 1-2, 1988, p. 49
11. KAWASAKI, MASARU, Bot. Mag. **99**, nr. 1053, 1986, p. 68
12. DABI - LENGYEL, E., Herba Hung, **30**, nr. 1, 1991, p. 91
13. NISHINA ATSUYOSHI, J. Am. Oil Chem. Soc., **68**, nr. 10, 1991, p. 735
14. MAK KAR, H.P.S., Bioresour. Technol, **45**, nr. 1, 1993, p. 69
15. KOLESNIK, A.A., Khim. Prirod. Soedin., **4**, 1988, p. 595
16. SLAPKAUSKAITE, G., Liet.TRS, Mosk.Akad.Darb., Ser.C, **4**, 1988, p. 25
17. GHAFOO RUNISSA P.Y., Food. Chem., **47**, nr. 2, 1993, p. 121
18. AHMED NUNIRUDIN Pharmazie, **46**, nr. 7, 1991, p. 543
19. MACHAMEI, WAKAN, Jakugaku Zasshi, **11**, nr. 4, 1994, p. 46
20. NASHIKI MANORU, Zasso Kenkyu, **36**, nr. 2, 1991, p. 118
21. POPOV, A. J., Raslit. Resur., **29**, nr. 2, 1993, p. 56


Liliana Manea

ILIE BUCUR
GEORGETA MATZA
ŞTEFAN IVĂŞCAN
LUCIAN G. GAVRILĂ
DANIELA GAVRILĂ

# Unele consideraţii privind rezistenţa la coroziune a oţelului austenitic W1.4435.2 în instalaţiile industriale de fabricare a ureei

## Determinarea vitezei de coroziune prin metode ultrasonice

C.Z.: 620.193:661.717.5

*The results of corrosion rate measurements performed on the lining made in W1.4435.2 stainless steel of the synthesis reactor from a Stamicarbon Stripping urea plant are presented. The ultrasound measurement pointed out that corrosion rate is greater at the reactor bottom, where thermal and hydrodynamic conditions are more tough. Reactor lining is attacked more than the afferent plates, due to supplementary errosion that occurs more pregnantly in the peripheral areas.*

*The measured corrosion rate wasn't constant; there were maximal values corresponding to the periods when plant operation has not been performed in the most proper way.*

Scopul primordial al controlului coroziunii în procesele industriale este acela de a asigura fabricarea continuă a produselor, fără opriri accidentale datorate avarierii utilajelor şi echipamentelor în urma acţiunii corozive a fluidelor implicate în realizarea procesului tehnologic. Producţia şi profiturile depind de selecţia economică a materialelor de construcţie a utilajelor, de măsurătorile de control al coroziunii posibil de aplicat, precum şi de disponibilitatea echipamentelor de producţie.

Deoarece într-o instalaţie intensitatea coroziunii este influenţată de mai mulţi factori (compoziţia mediului, temperatură, presiune, condiţii hidrodinamice etc.), viteza de coroziune se poate modifica şi în urma unor schimbări în tehnologia de fabricaţie sau în urma operării instalaţiilor la capacităţi diferite decât cele de proiect. De aceea, este necesară măsurarea periodică a vitezei de coroziune, stabilindu-se cauzele intensificării acesteia, pentru aplicarea din timp a măsurilor corespunzătoare.

O metodă relativ comodă de măsurare a vitezei coroziunii uniforme este metoda ultrasonică (US), metodă care nu necesită prelevarea de probe de material, putând fi aplicată direct în instalaţia industrială [1-3].

### Partea experimentală

Determinările s-au efectuat pe materialul de protecţie anticorozivă a reactorului de sinteză din instalaţia de fabricare a ureei prin procedeul Stripping - Stamicarbon de pe platforma S.C. Sofert S.A. Bacău. Placajul anticoroziv al reactorului este confecţionat din oţel inox austenitic tip W1.4435.2 (AISI 316L U.G.), a cărui compoziţie chimică este redată în tabelul 1 [4].

**Tabelul 1**

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A OŢELULUI W1.4435.2

| Componenţi (procente masice) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbon* | Siliciu | Mangan | Fosfor* | Sulf* | Crom | Nichel | Molibden |
| 0,020 | 0,4 | 1,7 | 0,015 | 0,01 | 17,5 | 14,0 | 2,6 |

* - valori maxime.

Dr. chim. ILIE BUCUR, Centru de Cercetări Îngrăşăminte Chimice, Craiova; ing. GEORGETA MATZA, SOFERT S.A., Bacău; prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi; ing. LUCIAN G. GAVRILĂ, Universitatea Bacău; ing. DANIELA GAVRILĂ, SOFERT S.A. Bacău

Reactorul de sinteză (fig. 1), are un volum de 165 $m^3$, înălțimea de 25 m și diametrul interior de 2,87 m, proiectat să lucreze la maximum 456 K și 15,9 MPa. Constructiv, este prevăzut în interior cu 10 talere (talerul 1 fiind la partea inferioară) amplasate la 1,76 m între ele.

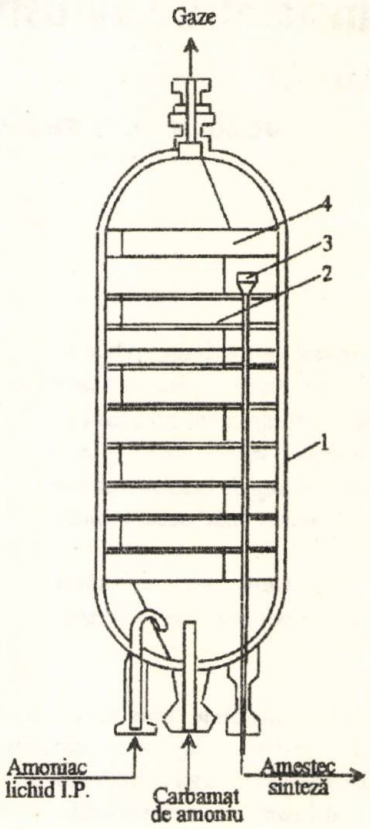



Fig. 1. Reactor de sinteză a ureei:
*1*- corp; *2* - talere, *3* - preaplin,
*4* - virole din placaj anticorosiv

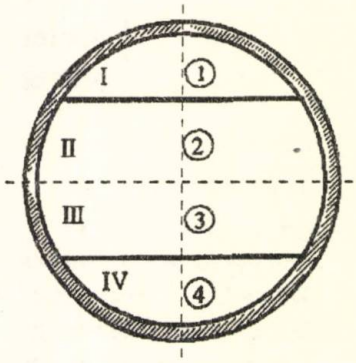



Fig. 2. Taler din reactorul de sinteză a ureei

Talerele, confecționate din oțel W1.4435.2, având grosimea inițială de 6 mm, sunt compuse din 4 segmente (fig. 2).

Corpul reactorului este protejat anticoroziv cu tablă virolată din W1.4453.2, cu grosimea inițială de 12 mm. Pe toată înălțimea reactorului sunt în total 10 virole (virola 1 fiind la partea inferioară), înălțimea fiecărei virole fiind de 2,5 m.

Bosajul inferior și cel superior sunt, de asemenea, placate cu tablă W1.4435.2 de 12 mm grosime inițială.

Instalația a fost pusă în funcțiune în anul 1980. Primele măsurători ale grosimii materialului de protecție anticorozivă s-au efectuat în 1985 și apoi anual.

Măsurătorile de grosimi s-au efectuat la talere, virole și bosajul inferior, cu ajutorul ansamblului aparat ultrasonic cu afișaj digital - traductor ultrasonic dublu cristal (E-R) cu frecvența de 4 MHz.

Măsurătorile grosimii elementelor constructive anterior menționate, s-au efectuat după cum urmează:

- pe virolele reactorului de sinteză, la mijlocul fiecărei virole, în patru puncte;
- pe talerele reactorului, la mijlocul fiecărui segment, pe diametrul reactorului (punctele 1-4 din figura 2);
- pe bosajul inferior al reactorului, pe fiecare petală, la o distanță de 100 mm de cordonul de sudură.

Datele primare au fost prelucrate în vederea determinării vitezei de coroziune sub forma următorilor indici:

- indice de penetrare anual, $p$ (mm/an);
- indice mediu de penetrare, $-p$ (mm/an);
- indice mediu de penetrare specific, $p_{med}$ (mm/an).

Indicii menționați s-au calculat pe baza relațiilor:

$$p = d_i - d_{i+1} \quad (1) \qquad \bar{p} = \frac{d^o - d^f}{\tau} \quad (2) \qquad p_{med} = 1/n \sum_{n=1}^{10} \bar{p}_n \quad (3)$$

în care:

$d_i$ este grosimea peretelui metalic în anul "$i$", (mm)

$d_{i+1}$ - grosimea peretelui metalic în anul "$i$+1", (mm)

$d^o$ - grosimea inițială a peretelui metalic, (mm);

$d^f$ - grosimea finală a peretelui metalic, (mm);

$\tau$ - durata de funcționare a utilajului, (ani);

$\overline{p}_n$ - indicele mediu de penetrare al unui element (taler, virolă), (mm/an);

$n$ - numărul talerelor, respectiv al virolelor.

**Rezultate și discuții**

Micșorarea anuală a grosimii pentru virolele, respectiv talerele reactorului, este redată în figurile 3 și 4.

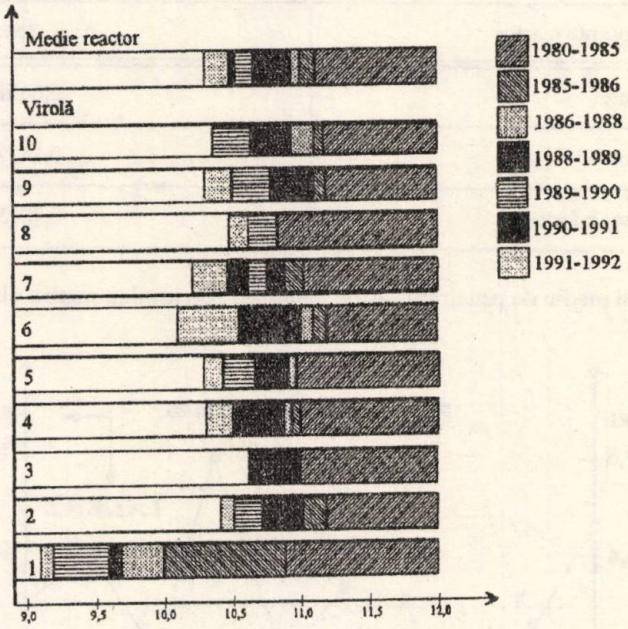



Fig. 3. Micșorarea grosimii virolelor reactorului în perioada 1980-1992

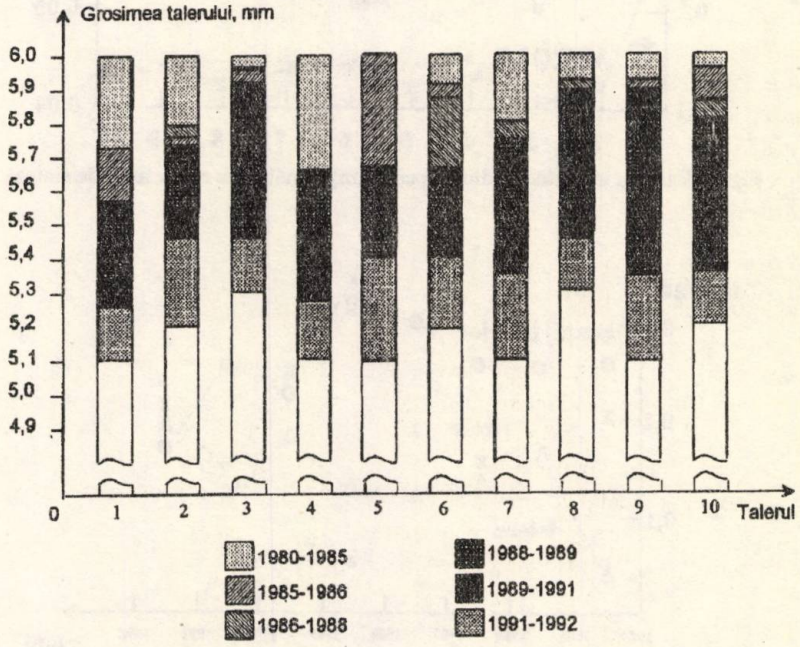



Fig. 4. Micșorarea grosimii talerelor în perioada 1980-1992

Se observă că micşorarea grosimii nu decurge uniform nici în timp şi nici pe înălţimea reactorului. O observaţie similară se poate face şi în cazul bosajului inferior al reactorului: există zone în care atacul este mai avansat, iar acesta nu decurge uniform în timp [5].

Valorile indicelui mediu de penetrare specific în reactorul de sinteză sunt redate în tabelul 2. Comparativ cu limita de penetraţie maxim admisă de 0,6 mm/an prevăzută pentru materialele de construcţie ale echipamentului de înaltă presiune din instalaţia de uree stripping [6], toate cele trei valori măsurate sunt inferioare.

**Tabelul 2**

VALOAREA INDICELUI MEDIU DE PENETRARE SPECIFIC $p_{med}$

| Componente reactor | $p_{med}$, (mm/an) |
|---|---|
| Talere | 0,0651 |
| Virole | 0,1477 |
| Bosaj inferior | 0,2015 |

Variaţia indicelui mediu de penetrare, -$p$, pe înălţimea reactorului, pentru virole şi talere, este redată în figura 5.

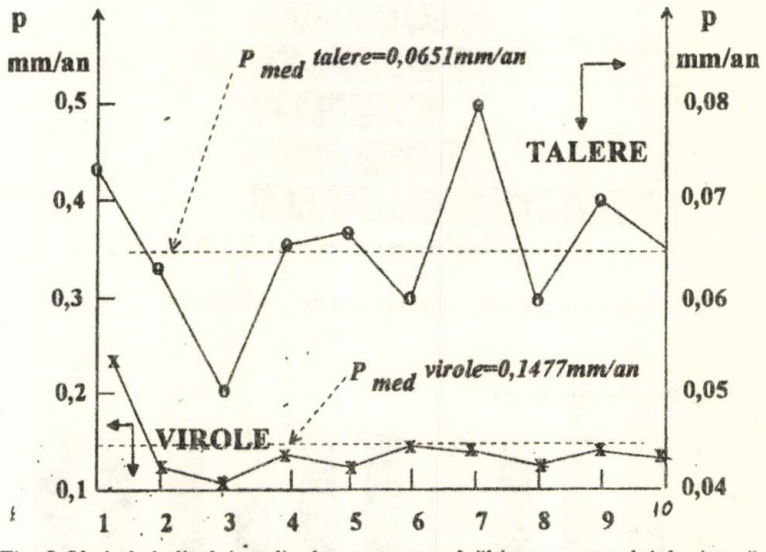



Fig. 5. Variaţia indicelui mediu de penetrare pe înălţimea reactorului de sinteză

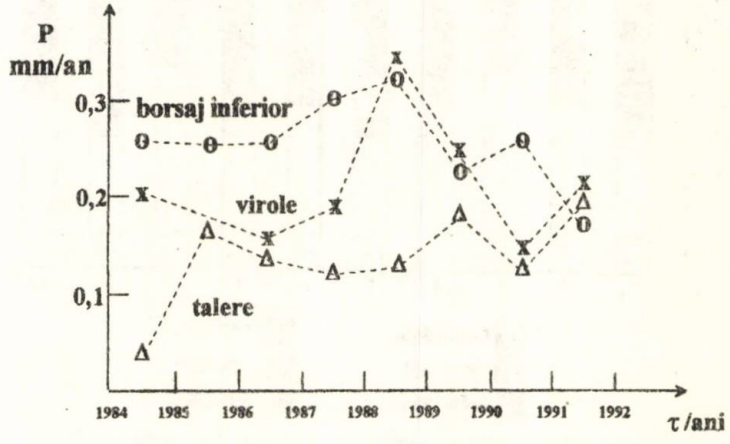



Fig. 6. Variaţia în timp a indicelui de penetrare anual $p$, pentru virole, talere şi bosaj inferior

O coroziune mai avansată prezintă partea inferioară a reactorului (bosaj inferior, virola 1, talerul 1). Fenomenul se poate explica prin faptul că în această zonă solicitările termice sunt mai puternice, aici având loc formarea carbamatului de amoniu din amoniac şi dioxid de carbon, reacţie puternic exotermă ($\Delta H$ = -100,5 kJ/mol la 14 MPa şi 440 K) [7]. Şi condiţiile hidrodinamice sunt mai dure în această zonă de amestecare intensă a masei de reacţie, fapt care duce la apariţia unor procese suplimentare de eroziune, care intensifică pierderea de masă a placajului anticoroziv.

Variaţia în timp a indicelui anual, $p$, este redată în figura 6. Analizând variaţiile, se observă că viteza de coroziune este variabilă, cu tendinţe maxime în perioada 1988-1989 pentru virole şi bosajul inferior, respectiv în perioada 1989-1990 pentru talere.

Caracterul fluctuant în timp al indicelui de penetrare anual denotă o exploatare necorespunzătoare a instalaţiei în perioadele în care $p$ prezintă tendinţe de maximizare: necorelarea concentraţiei oxigenului din masa de reacţie cu gradul de încărcare a instalaţiei, operarea sub capacitate minimă admisă, opriri şi reporniri frecvente, funcţionare în regimuri tranzitorii, îndepărtate de parametrii optimi. Operarea necorespunzătoare duce, şi din punctul de vedere al intensificării proceselor de coroziune, la micşorarea duratei de serviciu activ a instalaţiei.

## Concluzii

S-a urmărit comportarea în timp a materialului de protecţie anticorozivă, oţelul inoxidabil austenitic W1.4435.2, din reactorul de sinteză al unei instalaţii de uree Stripping - Stamicarbon.

Utilizând măsurarea grosimii placajului anticoroziv prin metode ultrasonice, s-a determinat viteza de coroziune, exprimată sub forma indicelui de penetrare anual ($-p$), a indicelui mediu de penetrare ($p$) şi a indicelui mediu de penetrare specific ($p_{med}$).

Măsurătorile efectuate au pus în evidenţă o coroziune mai accentuată la partea inferioară a reactorului, zonă în care condiţiile termice şi hidrodinamice sunt mai dure. De asemenea, în zona inferioară şi la periferia reactorului, peste procesele de coroziune se suprapun şi procese de eroziune mecanică, intensificându-se astfel pierderea de masă a placajului anticoroziv.

Neuniformitatea indicelui de penetrare anual indică perioada în care procesele de coroziune se intensifică datorită operării necorespunzătoare a instalaţiei.

## Bibliografie


1. VIOCU, S., Încercarea materialelor, 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
2. MATZA, G., Teză de doctorat, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi, 1992
3. IVĂŞCAN, Ş., MATZA, G., GAVRILĂ, L.G. şi GAVRILĂ, D., "Al V-lea Simpozion de Inginerie Chimică şi Procese", Piatra Neamţ, România, septembrie 1993
4. ***, Sandvik 3R60 Urea Grade, Austenitic Stainless Steel, 51.843, Sandvik AB, februarie 1987
5. IVĂŞCAN, Ş., MATZA, G., GAVRILĂ, L.G. şi GAVRILĂ, D., Rev.Chim. (Bucureşti)
6. *** Urea Specification Stamicarbon 53930
7. KAASENBROOD, P.K.C. şi CHERMIN, H.A.G., The Urea Stripping Process - Stripping Technology, Phase Equilibria and Thermodynamics, Proc. nr. 166, The Fertilizer Society, Londra, 1977


Intrat în redacţie: 21 XII 1994

**Institutul de Tehnologie Chimică**
ITEC – Brazi

organizează simpozionul:

# "30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC - BRAZI"

*28-29 noiembrie 1996, Ploieşti**

în două secţiuni:

1. Petrochimie şi chimie organică fină (Procese de prelucrare a hidrocarburilor; metode de analiză)

2. Poliolefine (sinteză; prelucrare; amestecuri şi compozite; stabilizare; metode de analiză)

Relaţii se pot obţine la :

*ing. Elena Moldovan*

**Institutul de Tehnologie Chimică**
ITEC – Brazi
**Cod 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* Din motive organizatorice, data acestei manifestări ştiinţifice s-a amânat, faţă de anunţurile apărute în *Revista de Chimie* nr. 4 şi nr. 6/1996 şi *Materiale Plastice* nr. 1/1996.

**Chemical Technology Institute**
ITEC – Brazi

organizes the following symposium:

# "30 YEARS OF RESEARCH TO ITEC - BRAZI"

*November 28-29, 1996, Ploieşti**

in two sections:

1. Petrochemistry and fine organic chemistry (Hydrocarbon processing; analysis methods)

2. Poliolefines (synthesis; processing, blends and composites; stabilisation; analysis methods)

Please contact:

*eng. Elena Moldovan*

**Chemical Technology Institute**
ITEC – Brazi
**Code 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* For organization reasons beyond our control this event has been postponed, as compared to the previous announcements in our *Revista de Chimie* issues No 4 şi and 6/1996 and *Materiale Plastice* No 1/1996.

ȘTEFAN DOGARU

# Se apropie momentul intrării în vigoare a Convenției privind interzicerea armelor chimice

*This paper presents the dynamics of the Chemical Weapons Convention ratification process. It, also, emphasizes the consequences of the imminent entry into force of the treaty on the national implementation activities*

Conform prevederilor articolului XXI al *Convenției privind interzicerea armelor chimice*, aceasta va intra în vigoare la 180 de zile de la data depunerii celui de-al 65-lea instrument de ratificare la secretarul general al Națiunilor Unite, care este desemnat depozitar.

De la data deschiderii spre semnare, 13 ianuarie 1993, până la sfârșitul anului 1995, *Convenția* a fost semnată de 160 de state și ratificată de 47 dintre acestea.

De la începutul anului și până la 23 iulie 1996, încă 13 state au depus instrumentele de ratificare, astfel că până la atingerea pragului de 65 de ratificări, care declanșează perioada pregătitoare de 6 luni, pentru intrarea în vigoare a *Convenției*, mai sunt necesare doar 5 ratificări.

**LISTA STATELOR CARE AU DEPUS INSTRUMENTELE DE RATIFICARE A CONVENȚIEI PRIVIND INTERZICEREA ARMELOR CHIMICE**

| | Statul | Data depunerii | | Statul | Data depunerii | | Statul | Data depunerii |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | FIJI | 93-01-20 | 21. | MONGOLIA | 95-01-17 | 41. | SLOVACIA | 95-10-27 |
| 2. | MAURITIUS | 93-02-09 | 22. | ARMENIA | 95-01-27 | 42. | EL SALVADOR | 95-10-30 |
| 3. | SEYCHELLES | 93-04-07 | 23. | FINLANDA | 95-02-07 | 43. | GEORGIA | 95-11-27 |
| 4. | SUEDIA | 93-06-17 | 24. | OMAN | 95-02-08 | 44. | NAMIBIA | 95-11-27 |
| 5. | NORVEGIA | 94-04-07 | **25.** | **ROMÂNIA** | **95-02-15** | 45. | ITALIA | 95-12-08 |
| 6. | AUSTRALIA | 94-05-06 | 26. | FRANȚA | 95-03-02 | 46. | CÔTE D'IVOIRE | 95-12-18 |
| 7. | ALBANIA | 94-05-11 | 27. | ELVEȚIA | 95-03-10 | 47. | MAROC | 95-12-28 |
| 8. | MALDIVE | 94-05-31 | 28. | CROAȚIA | 95-05-23 | 48. | REP. CEHĂ | 96-03-06 |
| 9. | COOK (Insulele) | 94-07-15 | 29. | MONACO | 95-06-01 | 49. | BRAZILIA | 96-03-13 |
| 10. | SPANIA | 94-08-03 | 30. | OLANDA | 95-06-30 | 50. | PAPUA-N. GUINEE | 96-04-17 |
| 11. | BULGARIA | 94-08-10 | 31. | DANEMARCA | 95-07-13 | 51. | MAREA BRITANIE | 96-05-13 |
| 12. | GERMANIA | 94-08-12 | 32. | PERÚ | 95-07-20 | 52. | ETIOPIA | 96-05-13 |
| 13. | SRI LANKA | 94-08-19 | 33. | ALGERIA | 95-08-14 | 53. | COSTA RICA | 96-05-31 |
| 14. | MEXIC | 94-08-29 | 34. | AUSTRIA | 95-08-17 | 54. | IRLANDA | 96-06-24 |
| 15. | TURKMENISTAN | 94-09-29 | 35. | POLONIA | 95-08-23 | 55. | REP. MOLDOVA | 96-07-08 |
| 16. | URUGUAY | 94-10-06 | 36. | ECUADOR | 95-09-06 | 56. | BELARUS | 96-07-11 |
| 17. | PARAGUAY | 94-12-01 | 37. | AFRICA DE SUD | 95-09-13 | 57. | CHILE | 96-07-12 |
| 18. | LESOTHO | 94-12-07 | 38. | JAPONIA | 95-09-15 | 58. | NOUA ZEELANDĂ | 96-07-15 |
| 19. | GRECIA | 94-12-22 | 39. | CANADA | 95-09-26 | 59. | LETONIA | 96-07-23 |
| 20. | TADJIKISTAN | 95-01-11 | 40. | ARGENTINA | 95-10-02 | 60. | UZBEKISTAN | 96-07-23 |

Încă 16 state (Arabia Saudită, Belgia, Benin, Bolivia, Camerun, Emiratele Arabe Unite, Filipine, Gabon, Ghana, Ungaria, India, Kenya, Mali, Nigeria, Portugalia, Togo) au anunțat că urmează să depună instrumentele de ratificare în cel mai scurt timp.

Deci, pragul de 65 de ratificări ar putea fi atins încă în cursul acestui trimestru, ceea ce ar determina intrarea în vigoare a *Convenției* în trimestrul I al anului 1997.

Între cele 60 de state care au depus până în prezent instrumentele de ratificare nu se află cele

Dr. ing. ȘTEFAN DOGARU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

două puteri care deţin arme chimice: SUA şi Federaţia Rusă, cu toate declaraţiile anterioare ale reprezentanţilor acestora că se vor afla în primele 65 de state care ratifică *Convenţia*. Intrarea în vigoare a *Convenţiei* fără cele două deţinătoare de arme chimice ar determina scăderea semnificaţiei, credibilităţii şi eficienţei acesteia, transformarea ei dintr-un tratat universal de dezarmare într-un tratat de neproliferare.

Există totuşi şanse ca acest fapt să nu se producă. Aşa cum au cerut reprezentanţii multor state în Comisia Pregătitoare a OIAC, SUA şi Federaţia Rusă ar putea să ratifice *Convenţia* măcar în perioada de 180 de zile, astfel ca, la intrarea acesteia în vigoare, ele să devină state părţi.

Comisia Pregătitoare a OIAC a stabilit intensificarea activităţii grupurilor de lucru şi de experţi pentru finalizarea tuturor procedurilor necesare punerii în funcţiune a mecanismului *Convenţiei* până la intrarea acesteia în vigoare şi care urmează a fi aprobate de prima sesiune a Conferinţei Statelor Părţi, organul principal al OIAC.

De altfel, Comisia Pregătitoare a OIAC a constituit Comitetul pentru pregătirea primei sesiuni a Conferinţei Statelor Părţi.

Apropierea atingerii pragului de 65 de ratificări şi a datei de intrare în vigoare a *Convenţiei* impune, şi pe plan naţional, luarea măsurilor stabilite în vederea aplicării prevederilor acesteia. În primul rând, este necesară analizarea în Parlament şi adoptarea "Legii pentru aplicarea Convenţiei privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării şi folosirii armelor chimice şi distrugerea acestora".

În eventualitatea atingerii pragului de 65 de ratificări până în luna septembrie, se impune ca legea să fie adoptată până la sfârşitul anului.

ALEXANDRU DICULESCU

# România la preşedinţia comisiei pregătitoare a Organizaţiei pentru Interzicerea Armelor Chimice

*On the election basis, as a result of the outstanding achievements in the implementation of* Chemical Weapons Convention, *since 28 July, Romania has taken over, the presidency of the Preparatory Commission of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. The paper outlines this significant event.*

Prin rezoluţia adoptată la Paris în timpul ceremoniei de semnare a *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice* (13-15 ianuarie 1993) a fost înfiinţată Comisia Pregătitoare a Organizaţiei pentru Interzicerea Armelor Chimice, compusă din toate statele semnatare ale *Convenţiei*, cu scopul de a efectua preparativele necesare pentru aplicarea eficientă a acesteia şi a pregăti prima sesiune a Conferinţei Statelor Părţi la *Convenţie*.

Comisia Pregătitoare este condusă de un preşedinte - cea mai înaltă funcţie politică din cadrul OIAC -, ales pe termen de 6 luni pe principiul rotaţiei între cele cinci grupuri regionale.

La propunerea grupului statelor din Europa de Est, a XIV-a sesiune plenară a Comisiei Pregătitoare, desfăşurată la Haga între 22-27 iulie 1996, a ales, ca preşedinte al Comisiei pentru următoarea perioadă de 6 luni, pe excelenţa sa domnul **Marin Buhoară**, ambasadorul României la Haga.

Perioada în care România va exercita conducerea activităţii Comisiei Pregătitoare se va suprapune cu ultima fază a activităţii acesteia - cele 180 de zile care preced intrarea în vigoare a *Convenţiei* şi va fi deosebit de densă. Activităţile Comisiei se vor intensifica în perioada următoare, în vederea soluţionării problemelor de substanţă rămase încă nerezolvate. Grupurile de lucru A şi B se vor reuni lunar în şedinţe comune, pentru a adopta hotărâri în legătură cu recomandările grupurilor de experţi. Pe de altă parte, noul Comitet pentru pregătirea primei sesiuni a Conferinţei Statelor Părţi, înfiinţat la sesiunea a XIV-a a Comisiei Pregătitoare, va fi prezidat tot de ambasadorul ţării noastre la Haga, în calitatea sa de preşedinte al Comisiei.

Comitetul va trebui ca, prin consultări, să coordoneze structura şi conţinutul raportului final al Comisiei Pregătitoare, ordinea de zi a primei sesiuni a Conferinţei Statelor Părţi şi a primei întruniri a Consiliului Executiv, pregătirea documentaţiei, regulile de procedură provizorii ale Conferinţei şi ale Consiliului Executiv, pregătirea alegerii funcţionarilor şi numirea directorului general al OIAC. Totodată, Comitetul va coordona şi, la nevoie, va întreprinde acţiuni urgente pentru aranjamentele practice privind Conferinţa, printre care data, durata, nivelul de reprezentare şi numărul de participanţi.

Asumarea de către România a preşedinţiei Comisiei Pregătitoare a OIAC, în perioada cea mai activă a existenţei sale, va constitui un nou prilej de afirmare a ataşamentului ţării noastre faţă de scopurile şi obiectivele *Convenţiei*.

Chim. ALEXANDRU DICULESCU, Agenţia Naţională de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice, Direcţia de control al interzicerii armelor chimice

# BIOTEHNOLOGIE

## Legăturile multiple ale carbonului I

Una dintre problemele cele mai interesante ale metabolismului binar al carbonului o constituie biochimia compușilor lineari polinesaturați. Raporturile evolutive dintre aceștia și compușii (de fapt hidrocarburile) saturați sau în general saturați, dar cu structuri ramificate sunt deosebit de interesante. Stabilirea acestor raporturi în cadrul economiei generale a compușilor binari ai carbonului (C, H) formați în biosisteme stă la baza necesităților studierii (din punct de vedere evolutiv, evident) a celor două categorii de compuși. Totuși înainte de a face orice pas în această direcție este necesar să se facă precizarea că acest metabolism (binar) se plasează nu numai din considerații de logică la începuturile proceselor metabolice. Logica acestui amplasament ar fi în primul rând principiul evoluției care prevede că succesiunea în timp a fenomenelor vieții decurge în sensul simplu complicat și nu invers (sau în orice caz numai excepțional și în mod foarte limitat). În afara acestui principiu, însă există și un argument de natură taxonomică a cărui valoare de probă materială este suficient de mare. Este vorba despre faptul că metabolismul binar (C,H) este caracteristic regnului microbian și celui vegetal, fiind aproape inexistent în regnul animal (mult mai evoluat decât primele două). Rarele secvențe ale acestui metabolism, cum ar fi de exemplu sinteza nucleului benzenic în metabolismul animal, au acolo o categorică apartenență la metabolisme ternare sau cuaternare foarte caracteristice (în cazul exemplului nostru este vorba despre metabolismul cuaternar -C,H,N,O - al amino-acizilor). În cazul celor discutate mai jos se va ține cont atât de originea compușilor și metabolismelor în discuție, cât și de poziția lor evolutivă actuală. În acest sens trebuie ținut cont de faptul că un taxon inferior (să zicem un microorganism) poate în egală măsură să mențină o sinteză primitivă în virtutea potențialului său informațional scăzut, după cum poate trece și spre una mai evoluată, așa cum un taxon superior (o plantă verde, să zicem) poate menține o schemă rudimentară de sinteză atunci când aceasta face parte dintr-o zonă metabolică în care nu a mai fost necesară transformarea (îmbunătățirea) respectivei sinteze care a rămas corespunzătoare scopului inițial (probabil rămas și actual). Din aceste considerente în fiecare situație vor fi evaluate toate aceste posibilități (evident în limitele cunoașterii, documentării și competenței noastre). Unul dintre cele mai simple criterii de apreciere a gradului de evoluție a unui anumit mecanism de reacție îl constituie simplitatea sau, din contră, complexitatea sa, deoarece este binecunoscut faptul că un mecanism cu cât este mai simplu necesită, pentru a fi controlat, un potențial informațional mai scăzut din partea biosistemului care practică acel mecanism de reacție. O interpretare mai complicată nefiind compatibilă cu un grad prea scăzut de evoluție a unui biosistem. Din acest punct de vedere și încă înainte de a intra în fondul demonstrației noastre subliniem faptul că, în temeiul celor spuse mai sus, este normal ca o structură liniară a acestor compuși binari (i.e. hidrocarburi) fiind mai simplă să fi precedat în cursul evoluției structurilor ramificate ceva mai complicate. Să mai remarcăm faptul că trecerea spre structurile ramificate s-a făcut în mod foarte limitat și numai cu prețul unei standardizări destul de vizibile și care, în general, nu prea pare a fi depășită. Este vorba de structurile izoprenice și polizoprenice. Structuri ramificate de tipul valiană, leucină, izoleucină, pantoteină etc. țin deja de etape evolutive mai avansate realizate sub presiunea unor metabolisme superioare (ternare, cuaternare etc.) și care aparțin unor domenii de o importanță foarte mare (amino-acizi, peptide etc.) sau aparțin vizibil unor molecule cu funcțiuni informaționale evidente (coenzima A). Exceptând aceste situații care presupun intervenția expresă a unui sistem informațional recunoscut ca atare (sistemul ADN proteine), situația metabolismelor binare (C,H) este, în linii mari, cea prezentată mai sus. Având în vedere aceste considerații, vom încerca să facem o scurtă prezentare a unor hidrocarburi lineare polinesaturate. Înainte însă de a trece la o asemenea prezentare facem precizarea că prin hidrocarburi înțelegem nu stricto sensu compuși ai C și H, ci și derivați ai acestora care conțin grupe CO, OH, -COOH, COO-$CH_3$ sau $CH_3$-COO- care de fapt deși fac parte din respectivele structuri reprezintă un procent nesemnificativ și constituie, de fapt, puncte pentru dirijarea și controlul reactivității acestor compuși aflați în diferite etape ale devenirii lor structurale. Cu alte cuvinte, nu vom considera aceste structuri ca definitive și vom căuta să vedem în spatele lor viitoarele structuri sau trecutul sintezelor din care ele provin. În acest sens vom face observația că dacă se va considera structura oricăruia dintre compușii discutați greutatea moleculară a acestora nu va avea în nici un caz un procent ponderal de oxigen propriu mai mare de 15-20%. Termenul de oxigen propriu se referă la acei atomi de oxigen care provin

din structura proprie şi nu din structura grupelor care participă la derivativizarea compusului (căci este evident că acestea au fost ataşate ulterior în procesul derivativizării). Astfel, de exemplu, dacă se va considera un compus acetilat se va lua în calcul numai atomul de oxigen al grupei -OH alcoolice, enolice sau fenolice şi nu şi atomul de oxigen al grupei acil. De altfel în aceste cazuri calculul se va referi la compusul nederivativizat (alcool, enol sau fenol), grefa acilică fiind tratată ca alogenă, ea provenind dintr-un proces de sinteză secundară ca urmare a necesităţii de a imobiliza grupa -OH sau pur şi simplu ca urmare a prezenţei foarte abundentă a agentului acilant în mediul de sinteză. În fine, luând toate aceste precauţii, trecem la o scurtă enumerare a compuşilor care au legături genetice cu hidrocarburile polinesaturate lineare. La o examinare foarte sumară a compuşilor polinesaturaţi (şi a celor proveniţi din ei sau din echivalenţii lor) se pot constata următoarele tipuri de structuri mai caracteristice: 1. Compuşi lineari cu legături duble şi triple; 2. Compuşi benzenici cu catenă lineară polinesaturată; 3. Compuşi naftalinici şi antracenici cu sau fără catenă laterală; 4.Compuşi cu catenă lineară polinesaturată şi nuclee oxigenate (în special furanice, dar şi superioare); 5. Compuşi cu catenă lineară polinesaturată şi nuclee tiofenice (ca şi mixte, adică tiofenice şi furanice). Ceea ce este comun acestor compuşi este apartenenţa lor la metabolismul acetogeninic. În acest sens vom şi încerca în cele ce urmează să şi facem o prezentare a acestor compuşi. Desigur începutul acestei discuţii nu va putea fi altul decât prezentarea hidrocarburilor lineare polinesaturate. Din acest motiv în figura 1 au fost selecţionaţi un număr de 10 compuşi încercându-se în acest fel prezentarea principalelor categorii ale acestei grupe. În figura 1 sunt prezentaţi următorii compuşi: (I) - izolat din Centaurea sp., Artemisia vulgaris şi Matricaria vulgaris; (II) - izolat din Careopsis sp., Cnicus benedictus, Silybum maritimum etc.; (III) - izolat din Helipterum sp.; (IV) - izolat din Helipterum sp., Cnicus benedictus, Silybum maritimum, Achillea ptarnica etc.; (V) - izolat din Achillea ptarnica; (VI) - izolat din Coreopsis sp.: (VII) - izolat din Coreopsis sp.; (VIII) - izolat din Aethusa cynapium; (IX) - izolat din Centaurea cyanis şi (X) - izolat din Centaurea cyanis. Figura 1 conţine, de asemenea, şi două dintre sintezele model ale unora dintre aceşti compuşi. Asupra acestora vom reveni în cele ce urmează. Pentru moment însă vom observa că între compuşii prezentaţi există anumite deosebiri care fac posibile unele consideraţii structurale. Astfel compusul (I) care este metabolitul unui singur biosistem are o structură absolut remarcabilă prin simetria sa. O asemenea structură pune problema destul de spinoasă în privinţa căilor sale de sinteză. Deşi pentru moment nu vom încerca rezolvarea acestei probleme atragem atenţia că structura aceasta nu poate fi privită ca un fapt accidental deoarece ea se formează în cel puţin trei taxoni şi deci teoria accidentului repetat nu are nici o şansă de a fi considerată cu seriozitate. Mai curând se poate corela acest fapt cu apartenenţa celor trei taxoni la aceeaşi familie (i.e. Composeae) ceea ce sugerează în mod insistent ideea că suntem de fapt în faţa unuia dintre modelele sintetice caracteristice acestei familii. Interpretarea acestei structuri ca un rezultat al unui proces care în mod global se încadrează în sinteza acetogeninică ar conduce la concluzii că un asemenea proces ar fi conservativ (nedecarboxilant) sau dublu decarboxilant. În această ultimă situaţie însă ar fi pus în discuţie un mecanism de reacţie continuu, adică ar trebui admisă existenţa a cel puţin două etape urmate de un proces de legare a celor două fragmente sintetizate în cursul acestor etape. Nu credem într-o asemenea posibilitate (deşi nu o socotim absolut exclusă). Ceea ce dorim, de asemenea, să menţionăm în mod special în legătură cu acest compus este structura sa deosebită prin prezenţa celor două grupe - $CH_3$ din extremităţile catenei. Aceste grupări, prin efectul lor respingător de electroni (cel mai puternic de acest fel întâlnit la un radical alchil) vor determina o respingere a electronilor şi legăturilor duble vecine în sensul apropierii lor de zona triinică. Nu în ultimul rând ar fi de reţinut faptul că aceste grupări, dată fiind vecinătatea legăturilor duble se găsesc în poziţie alilică, adică trebuie să manifeste o susceptibilitate deosebită faţă de posibilitatea oxidării lor ulterioare. Formarea acestui compus cu o asemenea structură este, datorită prezenţei sale în cel puţin trei taxoni ai aceleiaşi familii, rezultatul unei comenzi metabolice sau în cel mai prost caz menţinerea unui sistem sintetic relict. Oricum, acest tip de structură este cu totul remarcabil prin simetria sa deosebită. Am spus remarcabil dar înţelegem prin aceasta, mai curând vrednic de atenţie, decât caz izolat. În acest sens pledează şi existenţa compusului (II) care este totodată şi cel de al doilea tip structural prezentat. Acest compus este în aceeaşi situaţie metabolică şi taxonomică în care era şi primul compus, în sensul că este sintetizat de cel puţin trei taxoni diferiţi. Şi dacă pentru compusul (I) se putea vorbi despre o anumită simetrie, pentru compusul (II) cu atât mai mult putem vorbi despre o structură simetrică. În acest caz, extremităţile identice sunt două legături duble iar partea mediană este formată de astă dată nu din 3 ci din 4 legături duble, astfel încât molecula ar putea fi privită ca fiind formată din două jumătăţi care conţin două

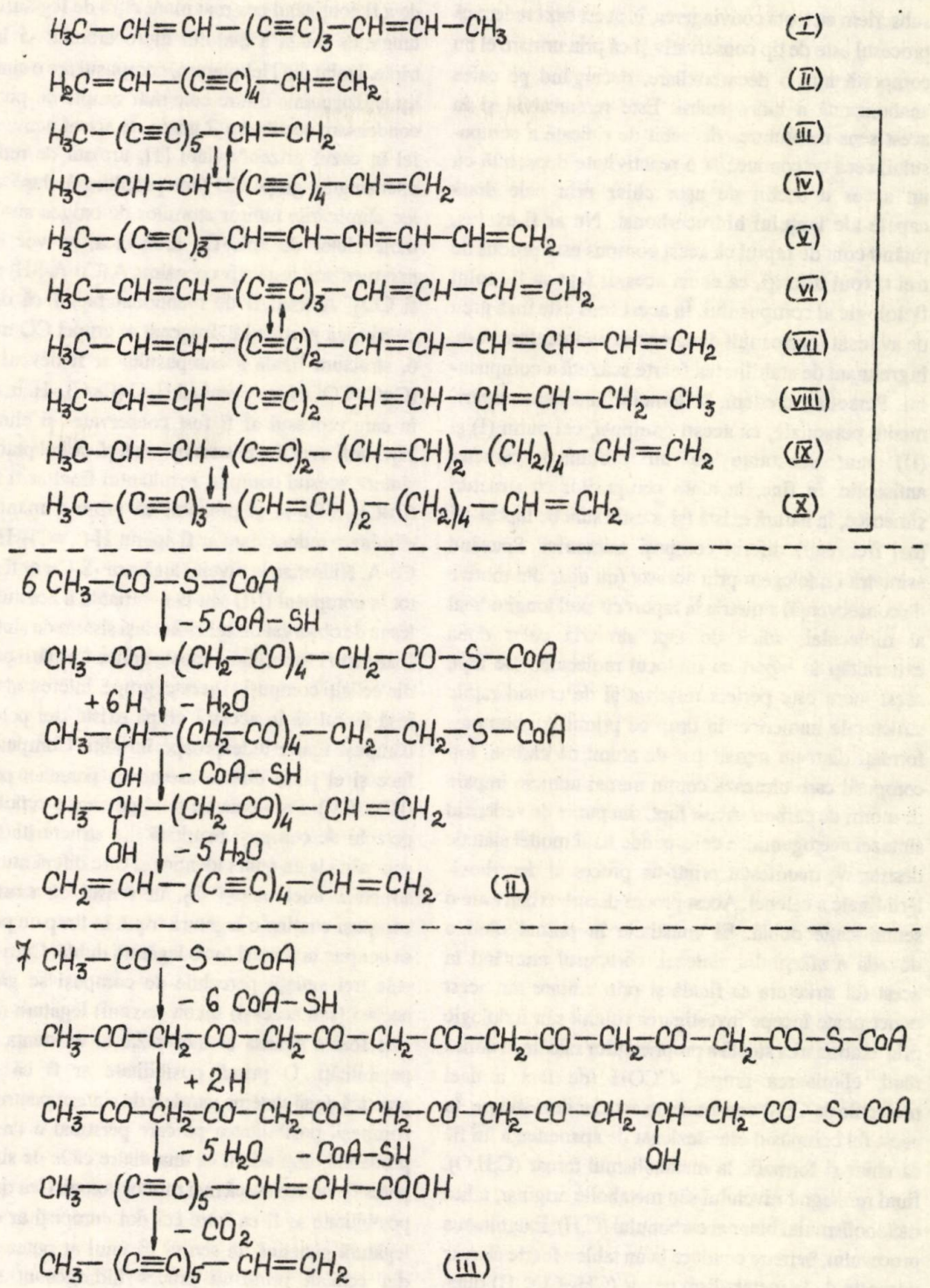

H3C–CH=CH–(C≡C)3–CH=CH–CH3 (I)
H2C=CH–(C≡C)4–CH=CH2 (II)
H3C–(C≡C)5–CH=CH2 (III)
H3C–CH=CH–(C≡C)4–CH=CH2 (IV)
H3C–(C≡C)3–CH=CH–CH=CH–CH=CH2 (V)
H3C–CH=CH–(C≡C)3–CH=CH–CH=CH2 (VI)
H3C–CH=CH–(C≡C)2–CH=CH–CH=CH–CH=CH2 (VII)
H3C–CH=CH–(C≡C)2–CH=CH–CH=CH–CH2–CH3 (VIII)
H3C–CH=CH–(C≡C)2–(CH=CH)2–(CH2)4–CH=CH2 (IX)
H3C–(C≡C)3–(CH=CH)2–(CH2)4–CH=CH2 (X)
6 CH3–CO–S–CoA
-5 CoA–SH
CH3–CO–(CH2–CO)4–CH2–CO–S–CoA
+6H -H2O
CH3–CH(OH)–(CH2–CO)4–CH2–CH2–S–CoA
-CoA–SH
CH3–CH(OH)–(CH2–CO)4–CH=CH2
-5 H2O
CH2=CH–(C≡C)4–CH=CH2 (II)
7 CH3–CO–S–CoA
-6 CoA–SH
CH3–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–S–CoA
+2H
CH3–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CO–CH2–CH(OH)–CH2–CO–S–CoA
-5 H2O -CoA–SH
CH3–(C≡C)5–CH=CH–COOH
-CO2
CH3–(C≡C)5–CH=CH2 (III)

Fig. 1

legături triple şi una dublă. Molecula compusului (II) conţine 4 atomi de hidrogen mai puţin decât molecula compusului (I). Din punctul de vedere al unei eventuale sinteze acetogeninice, eventualitate la care noi subscriem cu toată convingerea, în acest caz credem că procesul este de tip conservativ şi că prin urmare el nu comportă nici o decarboxilare, decurgând pe calea anabolizantă a hidrogenării. Este remarcabilă şi în acest sens nesaturarea deosebit de ridicată a compusului, ceea ce conduce la o reactivitate deosebită cu un acces deosebit de uşor chiar prin cele două capete ale lanţului hidrocarbonat. Nu ar fi exclus, ţinând cont de faptul că acest compus este produs de trei taxoni diferiţi, ca cheia acestui fapt să fie rolul fiziologic al compusului. În acest sens este însă greu de avansat foarte mult deoarece experimentarea este îngreunată de stabilitatea foarte scăzută a compusului. Personal, credem, în temeiul anumitor experimente personale, că aceşti compuşi, cel puţin (I) şi (II) sunt substanţe cu un pronunţat caracter antiseptic. În fine, în afara compuşilor cu structuri simetrice, în natură există (şi aceştia sunt de fapt şi cei mai frecvenţi) diferiţi compuşi asimetrici. Spunând asimetrici înţelegem prin aceasta (nu doar din motive de consecvenţă) simetria în raport cu axul longitudinal al moleculei, adică de fapt simetria celor două extremităţi în raport cu mijlocul moleculei. De fapt, acest lucru este perfect reflectat şi de consideraţiile structurale numerice: în timp ce primii doi compuşi formaţi dintr-un număr par de atomi de carbon, toţi compuşii care urmează conţin numai numere impare de atomi de carbon. Acest fapt, din punct de vedere al sintezei acetogeninice corespunde unui model sintetic destructiv, manifestat printr-un proces al decarboxilării finale a catenei. Acest proces decarboxilativ are o semnificaţie dublă. El constituie în primul rând o dovadă a sfârşitului sintezei, compusul atingând în acest fel structura sa finală şi prin urmare din acest punct poate începe investigarea rolului său fiziologic prin examinarea atentă a proprietăţilor sale. În al doilea rând, eliminarea grupei -CCOH (de fapt a unei molecule de $CO_2$) constituie un act clar de restituţie. În acest fel compusul este dezlegat de apartenenţa lui fie ea chiar şi formală, la metabolismul ternar (C,H,O), fiind reintegrat nivelului său metabolic originar, adică metabolismului binar al carbonului (C,H). Examinarea procesului, în mare conduce la un tablou foarte clar: se porneşte de la metabolism ternar ($CH_3$-COOH) după care au loc acumulări succesive de atomi de H şi eliminări continue de atomi de oxigen, astfel încât în final structura nu-l va mai conţine decât carbon şi hidrogen, ajungându-se deci la metabolismul binar. Ultima legătură a compuşilor cu metabolismul ternar va fi ruptă în momentul eliminării moleculei finale de bioxid de carbon. Primul termen al acestei categorii este constituit de compusul (III) care este totodată şi cel mai nesaturat compus din această grupă, în sensul de a fi conţinând cea mai mare cifră de legături triple/ lungimea totală a lanţului hidrocarbonat -5 legături triple. Izolat din Helipterum, compusul are o sinteză de tip acetogeninic dintre cele mai simple cu putinţă: o condensare acetilică a 7 grupe de acetat activ; cam la fel în cazul grizeofulvinei [1], urmată de reducerea unei singure grupe CO (antepenultima), după care au loc eliminările tuturor atomilor de oxigen sub forma moleculelor de apă. De asemenea, se vor elimina intermediarii, respectiv coenzima A (Co-A-SH) precum şi $CO_2$. Ar mai fi de menţionat faptul că dacă nu intervenea procesul hidrogenat al grupei CO numărul 6, structura finală a compusului ar fi devenit $H_3C$-(C≡C)-COOH sau eventual $H_3C$-$(C{\equiv}C)_6$-H. În situaţia în care procesul ar fi fost conservativ şi eliminarea $H_2O$ ar fi avut loc în sens invers faţă de cel practicat la sinteza acestui compus, rezultantul final ar fi fost H-$(C{\equiv}C)_7$-S-Co-A şi probabil că printr-o manevră de eliminare reducătoare ar fi apărut H-$(C{\equiv}C)_7$-H + HS-Co-A. Hidroliza la nivelul legăturii -S-C= ar fi condus tot la compusul (III) sau la o variantă a acestuia. Este lesne de observat faptul că acelaşi sistem de sinteză, cu foarte mici variaţiuni se poate aplica formării oricăruia din ceilalţi compuşi ai acestei grupe. Interesant rămâne însă faptul că în această grupă există trei perechi de compuşi foarte îndeaproape înrudiţi. Compusul (III) face şi el parte dintr-o asemenea pereche, perechea (III) - (IV). Problema de fond pe care o ridică aceste perechi de compuşi rezultată din structurile lor care sunt până la un punct identice şi care diferă numai prin structura unei unităţi $C_2$, în sensul că unul dintre compuşi conţine o legătură triplă în timp ce perechea sa conţine în acelaşi loc o legătură dublă. Cum în toate cele trei situaţii perechile de compuşi se găsesc în acelaşi (sau aceeaşi) taxon (taxoni) legătura dintre ei este foarte strânsă şi îndreptăţeşte existenţa a două posibilităţi. O primă posibilitate ar fi că taxonul practică două sisteme paralele de sinteză pentru cei doi compuşi, posibilitatea pe care personal o cred puţin probabilă, deşi admit că una dintre căile de sinteză ar putea fi caracteristică mai multor taxoni. Cea de a doua posibilitate ar fi ca între cei doi compuşi ar exista o legătură genetică, în sensul că unul ar putea proveni din celălalt printr-un proces hidrogenant sau din contră, dehidrogenant, astfel încât cei doi compuşi ar fi etape succesive ale aceluiaşi proces sintetic realizat de acelaşi taxon. Personal înclin spre această a doua posibilitate, un asemenea mecanism fiind cu mult mai economic. Problema de fond, însă, rămâne în acest

punct care este sensul în care decurge procesul: hidrogenant sau dehidrogenant? Răspunsul acestei întrebări pe cât de scurt este tot pe atât de dificil. Personal înclin așa cum am mai arătat [2] spre ideea că procesul este hidrogenant și am în vedere în acest sens caracterul general al procesului (la rândul său foarte general al formării acizilor grași) [3]. Dacă ar trebui considerată posibilitatea dehidrogenării legăturilor duble ar trebui neapărat abordată și chestiunea cofactorului implicat și din acest punct de vedere ar surveni anumite dificultăți teoretice, nu insurmontabile, însă destul de mari. De altfel, prezența mult mai abundentă a compusului hidrogenat (adică în mai mulți taxoni) susține și ea poziția de precursor al compusului (III) în raport cu (IV), cunoscut fiind faptul că în mod natural compușii derivați sunt mai abundenți în timp ce precursorii sunt cu mult mai rari. În privința compusului (IV) se găsește în aceiași taxoni (Cnicus benedictus și Silybum maritimum) ca și compusul (II) facem remarca structurală că cei doi diferă doar prin prezența asimetrizantă a unei grupe $CH_3$ în structura compusului (IV) față de structura compusului (II). Acest fapt constituie dovada că cei doi taxoni practică în mod paralel mecanismele de sinteză ale celor două tipuri de simetrii moleculare. În fine dacă vom considera structura compusului (V) produs de Achillea ptarmica, aceasta produce și ea compusul (IV) din compusul (III), nu se poate să nu considerăm posibilitatea formării și a compusului (V) tot din compusul (III) (și tot pe aceeași cale a hidrogenării). Ceea ce desparte cele două procese (III)+(IV) de (III)→(IV) este amplasarea și poziția procesului dehidrogenant. În cazul (III) (IV) se hidrogenează o singură legătură triplă și anume cea din imediata vecinătate a grupei -$CH_3$ în timp ce în cazul (III) - (IV) se hidrogenează două legături triple și de astă dată cele din imediata vecinătate a legăturii duble. În legătură cu acest proces (dacă se verifică presupunerea noastră) că este vorba despre un asemenea proces hidrogenant) credem că este momentul să facem remarca, importantă pentru cunoașterea mecanismului procesului hidrogenant că hidrogenarea survine mereu la capetele sistemului de legături triple și niciodată la mijlocul său. O altă pereche de acest gen o constituie compușii (VI) și (VII) ambii prezenți în foarte multe specii de Coreopsis. Și în această situație se constată un proces dehidrogenant de tip (III) (V). În această situație procesul formării încă unei legături duble pe seama uneia triple anulează pentru compusul originar posibilitatea unei alte reacții asupra căreia vom reveni ulterior. Pentru moment însă atragem atenția asupra structurii compusului (VIII) care diferă de compusul (VII) printr-o pereche de atomi de H, cu alte cuvinte compusul (VIII) are în locul ultimei legături duble a compusului (VII) o legătură simplă. Prin urmare (deși cei doi compuși nu sunt produși de același taxon) constatăm (la nivelul unității taxonomice superioare) o continuitate a procesului general de hidrogenare (așa cum o prevede în sensul legătură dublă legătură simplă și procesul formării catenelor alchilice saturate lineare din cadrul sintezei acizilor grași). În fine, o ultimă pereche, compușii (IX) și (X), ambii produși de Centaurea cyanis, reprezintă, de data aceasta, un caz de tipul (III)–(IV). Deosebit de interesantă rămâne însă în această situație prezența zonei terminale a celor doi compuși. Această zonă prezintă între două legături duble conjugate și o legătură dublă finală, un număr de patru grupe metalice care corespund unui număr de două unități $C_2$ sau altfel spus, aceste patru grupe $CH_2$ corespund unui proces de hidrogenare a unui sistem de două legături duble vecine. Interesant, în sine, este nu faptul reducerii (procesul Lynen este demult stabilit). Important este faptul că o asemenea reducere s-a produs cum presupunem noi, după încatenarea unităților $C_2$ atunci acest proces a avut loc în mijlocul unui lanț de legături duble, ceea ce însă până în prezent nu intră în discuție pentru lanțurile de legături triple prezentate. Se poate spune că există aici o barieră de mecanism între cele două tipuri de lanțuri de legături multiple, ceea ce ar putea să ne trimită spre rațiunile practi-cării sintezei acetogeninice pentru edificarea acestor tipuri de structuri lineare polinesaturate. În prelungirea acestei idei se ridică problema dacă structura acestor compuși este una definitivă destinată unor scopuri finale sau dacă ea reprezintă doar sfârșitul unei etape. În sensul celor discutate mai sus și totodată și cu referire la chestiunea caracterului mai general al procesului de conversie hidrogenantă a legăturilor triple în legături duble prezentăm un număr de exemple de structuri interesante în cadrul figurii 2. În figura 2 sunt prezentați compuși perechi: (XI)/(XII); (XIII)/(XIV); (XV)/(XVI); (XVII)/(XVIII); (XIX)/(XX) toți sintetizați de unul și același taxon - Centaurea ruthenica. Așa cum se poate observa cu multă ușurință cei zece compuși aparțin aceluiași tip structural *n*-tridecanic. În figura 2 există un ax punctat verical prin care este făcută separația a ceea ce am numi în cazul de față radical și funcțiune. În acest sens denumim radicalică partea stângă a moleculei conținând catena formată din primii 9 atomi de carbon. În consecință partea din dreapta axului vertical o numim funcțiune și deci în cursul discuției care urmează o vom considera ca atare. Asupra originii acestui grup de com-puși (care altfel ne apare de o exemplară omoge-nitate structurală) credem că cea

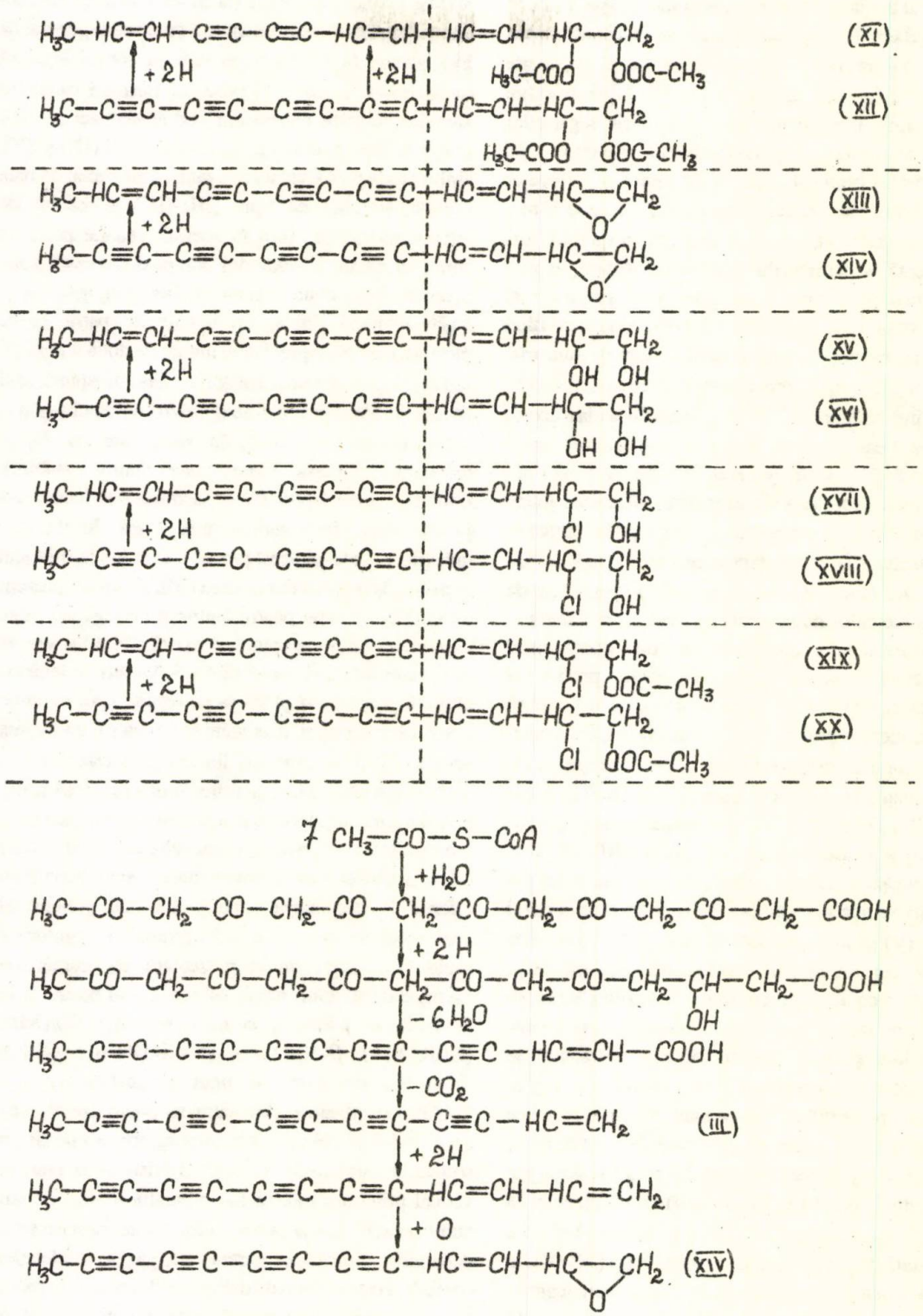
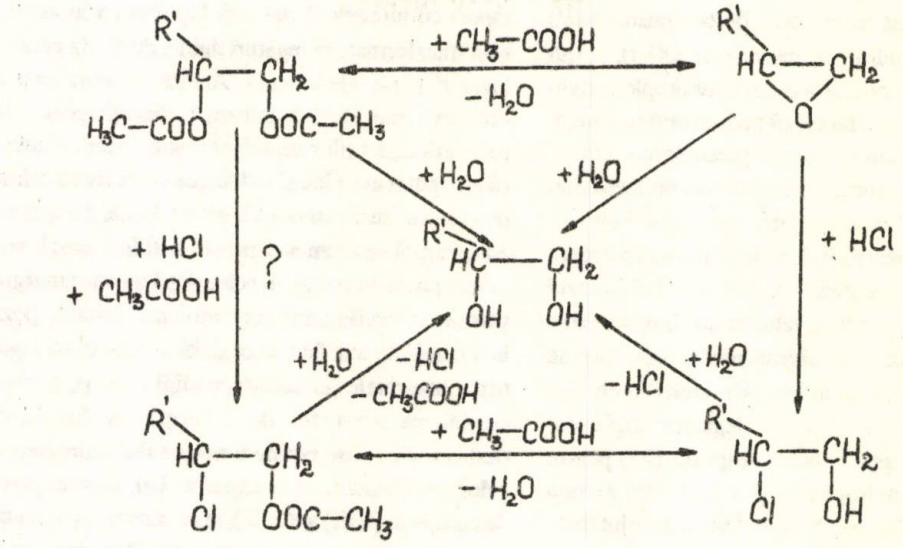


Fig. 2.

mai corectă presupunere ar fi că inițial s-ar forma pe căile de acum deja cunoscute și lesne de imaginat, următorul acid carboxilic polinesaturat: $H_3C$-$(C\equiv C)_4$-HC=CH-HC=CH-COOH care apoi va suferi o oxidare epoxi-lantă la ultima legătură de carbon și în final se va decarboxila. În acest fel ar apare fie compusul (XIV) fie derivatul său hidrolizat, compusul (XVI), restul compușilor apărând prin procese relativ simple derivativizate. Nu este exclus faptul că precursorul mai îndepărtat al acestor compuși să fie precursorul compusului (III) adică următorul acid carboxilic polinesaturat $H_3C$-C-$(C\equiv C)_5$-CH=CH-COOH, care prin hidrogenare epoxilare și decarboxilare se formează întreaga clasă de compuși prezentați aici. Se observă că în cazul tuturor perechilor apar la nivelul radicalilor diferențe ca rezultat al proceselor hidrogenante prin care se înlocuiesc legături triple cu legături duble. În absolut toate cazurile este hidrogenată legătura triplă din poziția 2-3. O excepție o face compusul (XI) pentru care se observă o hidrogenare și a încă unei a doua legături triple, cea din poziția 8-9. Dar în absolut toate situațiile asistăm la respectarea principiului hidrogenării catenelor de legături triple numai în pozițiile periferice. Și cu și fără aceste procese hidrogenative catenele acestor compuși se caracterizează printr-un grad remarcabil de ridicat de nesaturare și credem că funcțiunile prezentate în zona din dreapta axului punctat - zona funcțională - au sensul unor structuri cu rol de promovare a unei anumite reactivități dirijate. O încercare de interpretare a acestor posibilități de reacție este făcută în figura 3. Dincolo de reușita acestui demers de înțelegere a acestui fenomen schema din figura 3 ilustrează potențialul informațional intrinsec foarte ridicat [4] al acestor compuși ale căror proprietăți merită multă atenție. Prima pereche de compuși prezentați sunt doi diacetați glicolici. Formarea lor are o semnificație dublă. În primul rând este vorba de acetilarea celor două grupe -OH glicolice. Acest fapt constituie în mod vizibil o eliminare a oricărei posibilități ulterioare de reacție. Pe această cale se poate realiza sau conservarea compusului, evitându-se o descompunere a sa rapidă sau o încetinire, în scopuri de control al unui anumit proces care ar decurge mult prea rapid și totodată cu posibilitatea de a decurge și prin reacții secundare. În al doilea rând, acetilarea constituie dovada faptului că întregul proces al formării și transformării acestor compuși decurge într-un mediu destul de bogat în grupe acetil (eventual activate) căci altcumva cele două grupe alcoolice ar fi putut fi acilate cu alți radicali acilici, așa cum se întâmplă în multe alte situații. Ori această abundență de grupe acetil tocmai în procesul formării acestor compuși este o nouă dovadă a faptului că sinteza lor pornește tocmai de la acetat, fiind prin urmare de tip acetogeninic. În privința părții radicalice a celor două molecule se observă posibilitatea formării hidrogenante a compusului (XI) din compusul (XII). Această pereche de compuși este excepțională în raport cu ultimele 4 datorită faptului că în acest caz sunt transformate în legături duble, două din cele patru legături triple ale catenei. Aceste legături sunt cele două extreme. Deși nu punem în discuție posibilitatea reducerii legăturilor triple interioare, facem observația că ar fi putut avea loc și reducerea succesivă a primelor două sau a ultimelor două legături duble, dar trebuie să admitem că un asemenea proces ar fi fost unul lent căci numai procesul reducerii celor două legături marginale permite o desfășurare concomitentă datorită poziției independente una față de cealaltă a celor două legături triple marginale. În aceste condiții este, prin urmare, posibil ca acest fel de reducere să fie urmarea desfășurării foarte rapide a procesului hidrogenant al celor două legături triple extreme. Următoarea pereche de compuși, (XIII) și (XIV), sunt compuși cu structură epoxidică în zona părții funcționale. Așa cum am spus deja această structură având în vedere mai ales contextul metabolic general (acela de metabolism al unor hidrocarburi foarte nesaturate) poate proveni cu foarte mare probabilitate, din oxidarea epoxidantă a unei legături duble (un proces foarte des întâlnit în biochimia compușilor alchenici). O asemenea structură este totuși una foarte reactivă și din acest motiv ar fi de așteptat ca în timp scurt să constatăm transformarea sa în derivați mai stabili (sau poate mai reactivi). O asemenea situație se dovedește a fi din plin cea reală dacă vom examina în continuare figura 2. Din punctul de vedere al părții radicalice constatăm între cei doi compuși o relație genetică în sensul că putem presupune formarea compusului (XIII) din compusul (XIV) prin transformarea primei în legătură dublă a primei sale structuri de legătură triplă. De fapt se pare că acest gen de transformare constituie caracteristica generală a întregului grup de compuși prezenți în figura 2. Următoarea pereche de compuși: (XV)/(XVI) sunt compuși glicolici și ei reprezintă de fapt punctul comun în raport cu toți ceilalți compuși prezentați care nu sunt altceva decât derivații lor. Din acest punct de vedere dacă vom considera procesul hidrolizei tuturor celorlalți compuși prezentați vom putea spune că "toate drumurile duc la Roma" deoarece hidroliza tuturor acestor compuși conduce în același loc, adică la aceste structuri glicolice. Existența lor nu constituie o problemă, ea fiind un fapt normal. Anormal ar fi fost absența lor. Deosebit de stranie apare însă prezența următoarelor două perechi de compuși în a căror structură a grupei funcționale apare clorul. Stranie nu



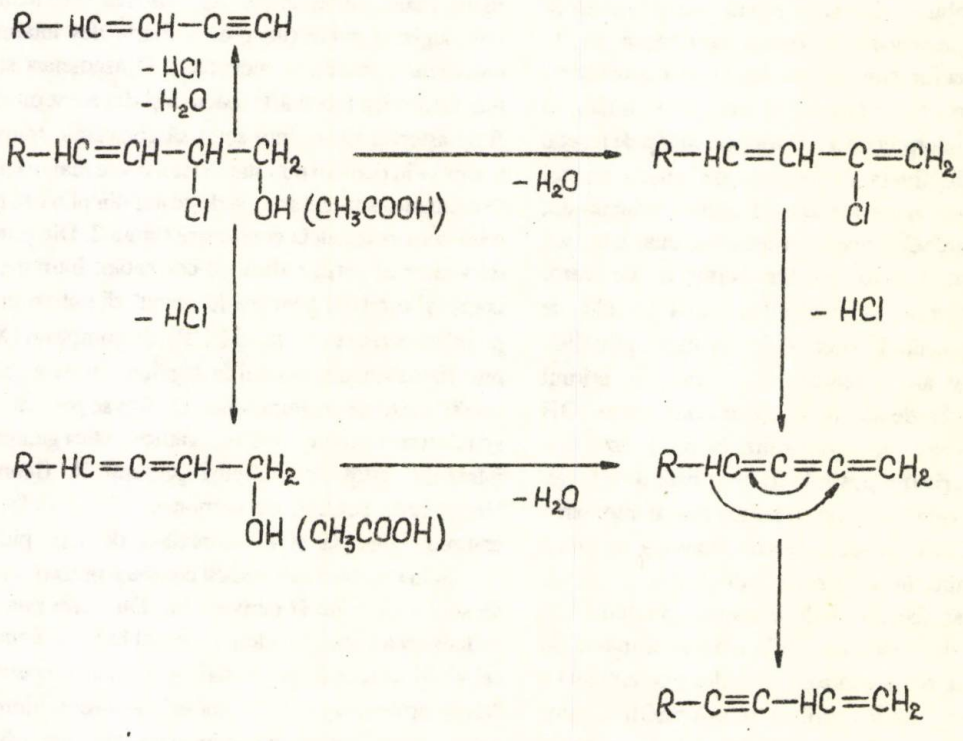


Fig. 3.

este prezența clorului. Mai există și alți compuși care conțin Cl și la vremea cuvenită i-am prezentat în detaliu [5], stranie însă apare structura în care se prezintă clorul, deoarece în cazul primei perechi de compuși (XVII)/(XVIII) avem de-a face chiar cu niște clorhidrine. Chiar dacă nu este locul aici să arătăm cum se formează o clorhidrină subliniem totuși faptul că acestea (clorhidrinele) sunt dintre compușii cei mai reactivi din chimia organică. Astfel încât problema pe care situația ne obligă să o ridicăm este: ce proces biochimic necesită intermediari cu o reactivitate atât de mare? Și să nu uităm că această grupă funcțională atât de reactivă este legată la rândul ei de un radical care este și el deosebit de reactiv. Cu alte cuvinte pentru controlul unei situații atât de fierbinți biosistemul trebuie să manifeste un potențial informațional extrem de ridicat pentru a putea controla și dirija evoluția proceselor chimice din această zonă metabolică. Există și în cazul acestei perechi același raport genetic exprimabil schematic prin: (XVIII)→(XVII), adică același proces hidrogenant al primei legături a compusului (XVIII) îl transformă pe acesta în compusul (XVII) care are deci în locul legăturii triple o legătură dublă. În ceea ce privește structura clorhidrinică ceea ce putem spune cu certitudine este că poate fi considerată un nesecat izvor de nesaturare astfel încât dacă am considera unele procese de eliminare (de $H_2O$ sau HCl) ar putea apare noi structuri nesaturate am putea spune chiar extrem de nesaturate. Prezența atât a atomului de Cl cât și a grupei -OH nu putem din acest motiv să le privim, decât drept efemere, astfel încât considerăm că ne aflăm în prezența unor hidrocarburi foarte nesaturate aflate într-o stare deosebită de exacerbare a reactivității lor. Credem că este un caz deosebit de trecere în domeniul unui foarte particular metabolism cuaternar (C,H,O,Cl) tocmai în scopul realizării și dirijării proceselor biochimice la un nivel de reactivitate extrem de ridicat. În fine ultima pereche de compuși (IX)/(X) reprezintă față de precedenta, așa cum reprezintă perechea (XI)/(XII) față de perechea (XV)/(XVI), o formă de reactivitate atenuată în scopul limitării (conducerii) procesului spre valorificarea reactivității clorului. În fond un act de opțiune, căci se optează de către biosistem, pentru promovarea numai a liniei de reacție a clorului, care astfel va fi eliminat aducând compusul în cadrul metabolismului ternar (desigur pentru scurt timp). Evident în această situație clorul poate pleca numai sub formă de HCl. Dacă o va face luând atomul de H al legăturii duble se va forma o structură cumulenică (și în natură există suficiente asemenea structuri pentru ca această reacție să poată fi considerată unul din mecanismele care conduc la formarea acestor cumulene). Dacă atomul de clor va pleca luând atomul de H al ultimului atom de carbon atunci se va forma acetatul formei enolice a unei aldehide. Un asemenea acetat va putea hidroliza (și atunci va apare structura $-CH_2-CHO$) sau va putea elimina $CH_3-COOH$ (și atunci va apare structura -C=C-H). În fine eliminare din compusul (XX) sau (XXI) a $CH_3-COOH$ cu menținerea atomului de clor va da naștere și ea unei structuri foarte interesante și nu mai puțin reactive: $-C=CH_2$, adică ne-am găsi în fața primului și nu mai puțin reactive:$-C=CH_2$, adică ne-am găsi în fața primului compus natural derivat al clorurii de vinil.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 10, 1994, p. 952
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 6, 1996, p. 604
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 11, 19963, p. 1007
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 2, 1993, p. 171
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 5, 1993, p. 482


M. Zamfir

# Cronică

## HIDROGEN '96

## A XI-a Conferinţă Mondială asupra Energiei Hidrogenului

23-28 Iunie 1996, Stuttgart, Germania

În perioada 23-28 iunie 1996 a avut loc la Stuttgart, Germania, cea de-a XI-a Conferinţă Mondială asupra Energiei Hidrogenului, ***HIDROGEN '96***.

Au participat peste 600 de cercetători din aproximativ 40 de ţări.

Coordonatorul şi organizatorul a fost DECHEMA, Frankfurt am Main, Germania.

La deschiderea lucrărilor, care s-au desfăşurat la Centrul de conferinţe *Liederhalle*, au luat cuvântul prof.U.H.Felcht, director la Dechema, Klaus von Trotha, Ministrul Ştiinţei, Cercetării şi Artelor, Dr.h.c. Manfred Rommel, Lord Mayor al oraşului Stuttgart, prof.dr.T.Nejat Veziroglu - preşedintele de onoare al conferinţei, preşedintele Asociaţiei Internaţionale pentru Energia Hidrogenului şi director al Institutului de Cercetări pentru Energii Nepoluante, SUA.

Tot la ceremonialul de deschidere, dr.Angela Merkel, Ministrul Mediului din Germania, a vorbit despre *Protecţia Mediului cu Energii Regenerabile.*

Prof.dr.ing. Carl-Jochen Winter, preşedintele comitetului ştiinţific, a susţinut o conferinţă intitulată *Este timpul hidrogenului*, referitoare la introducerea hidrogenului în transport, cu prudenţă şi curaj, treaptă cu treaptă.

Conferinţa a avut loc în Germania şi datorită faptului că Stuttgartul este implicat în cercetări asupra hidrogenului (celule de combustie, electrolizoare, sisteme de stocare, metode catalitice).

În prezent, hidrogenul se utilizează cel mai mult în domeniul aerospaţial. Pentru noile energii este nevoie de timp.

Vorbind despre comunitatea hidrogenului din Germania, mesajul preşedintelui Comitetului Ştiinţific al Conferinţei, Carl-Jochen Winter a fost: "Mediul nostru înconjurător şi clima au nevoie de hidrogen şi HIDROGEN '96 va ajuta să se facă o punte între azi şi mâine, desemnând o verigă în energia viitorului".

Prof.dr.Gerhard Kreysa, preşedintele Comitetului de organizare, şef executiv la Dechema, a arătat că decizia Asociaţiei Internaţionale a Hidrogenului de a alege Germania ca gazdă pentru această conferinţă este în legătură cu recunoaşterea eforturilor pe care le-a făcut Germania, în general, şi Dechema, în special, în domeniul tehnologiilor hidrogenului.

Lucrările prezentate la HIDROGEN '96 s-au desfăşurat în două direcţii: conferinţe plenare şi postere.

Dintre conferinţele plenare menţionăm: "Hidrogenul - combustibil pentru transportul rutier al viitorului. Posibilităţi şi predicţii", "Program internaţional şi naţional în dezvoltarea tehnologiei energiei hidrogenului în Japonia", "Programul de hidrogen al Departamentului de Energie al SUA", "Programul de hidrogen solar Germania - Arabia Saudită".

Lucrările poster s-au desfăşurat în două sesiuni cuprinzând cercetări fundamentale şi cercetări aplicative.

Dintre lucrările prezentate în cadrul cercetărilor fundamentale menţionăm: "Producerea hidrogenului utilizând ca fotocatalizatori semiconductori modificaţi" (P.J.Sebastian, O.Solorza, D.Eapen, A.M.Fernandez, S.Gamboa, Mexic), "Structura zeoliţilor utilizaţi în obţinerea hidrogenului din apă" (M.Momirlan, R.Bîrjega, România), "Sisteme fotoelectrochimice pentru descompunerea apei" (J.A.Turner, D.Arent, M.Peterson, S.Kocha, SUA).

Printre lucrările poster prezentate la secţia de Tehnologii ale Producerii Hidrogenului s-au numărat următoarele: "Hidrogenul obţinut prin utilizarea energiei vântului" (Sh.S.Shahbazov, I.M.Usubov, Azerbaijan), "Transformări de fază în hidruri metalice" (D.V.Schur, U.K.Pishuk, S.Yu.Zaginaichenko, V.M.Adejev, V.B.Voitovich, Ucraina), "Producerea fotobiologică a hidrogenului" (Y.Asada, Japonia), "Activarea la suprafaţă şi cinetica hidrogenării buretelui de titan (C.Sánchez, J.F.Fernandez, F.Cuevas, Spania).

Sesiunile poster au fost apreciate ca fiind foarte interesante şi la un înalt nivel ştiinţific. După sesiunile poster au avut loc discuţii separate. În afara prezentării lucrărilor, au mai avut loc expoziţii, demonstraţii experimentale, o vizită la Universitatea din Stuttgart, mese rotunde şi prezentarea în premieră a filmului american "Hidrogen 2000".

Magdalena Momirlan

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

## JOINT VENTURES :

**OLTGROUP S.R.L.: PVC granule** pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

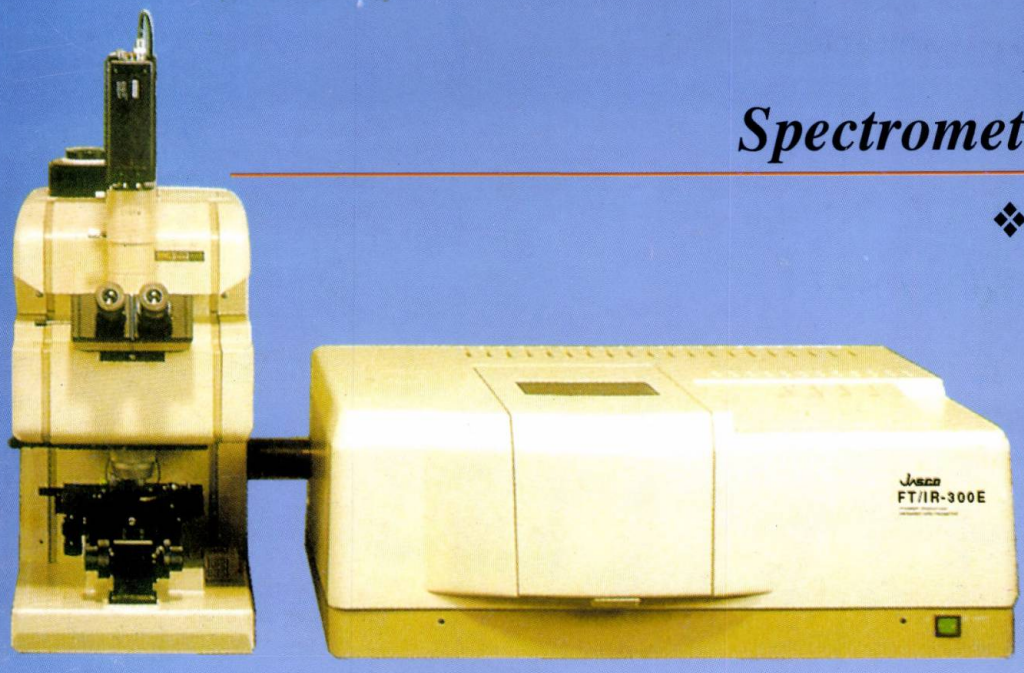
Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

# JASCO® JApan Spectroscopic COmpany




## *Spectrometre în infraroşu*

- *FT-IR-200/300/500*
- *FT-NIR-800*
- *FT-RAMAN*
- *MICRO FT-IR*

## ***Spectropolarimetre*** *J-715*

## ***Polarimetre digitale*** *DIP-1000*

## *Aparate Specializate*

## *Spectrofotometre*

- *V-530/550/560 UV-VIS*
- *V-570 UV-VIS-NIR*

## *Spectrofluorimetre*

- *FP-777 • FP-920*

## *Analizoare de calciu*

- *CAF-110 • CAM-230*

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

*Producător:*
**JASCO International Ltd.**
Sennin-cho 2-chome, Hachioji, Tokyo, Japan

*Reprezentanţă:*
**ABL&E Instruments and Accessories**
Pf. 547 A 1011 Wien, Austria
Tel: 00-43-1-5862305 • Fax: 00-43-1-5869475

95L407

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446
FF
8 000000 208347

Septembrie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (9) - 1996
ISSN 0034 - 7752

# REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883 INFORMÁCIÓS

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

9 '96

FONDATĂ ÎN ANUL 1948

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

**UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU**

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

## *Produce:*

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutrețuri combinate și furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume și fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

septembrie 1996
vol. 47, pag. 791 - 884
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (9) 791 - 884 (1996)
ISSN 0034-7752

9

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)


| | | |
|---|---|---|
| DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA, V. GOȘA și N.I. IONESCU | 795-805 | Limitele de explozie ale amestecurilor gazoase |
| L. PAPAHAGI, R. AVRAM și I. CĂLINESCU | 806-810 | Influența catalizatorilor polimetalici asupra calității acizilor grași sintetici rezultați la oxidarea *n*-alcanilor |
| N. IUTEȘ-PETRESCU și TEODORA IUTEȘ-PETRESCU | 811-813 | Comportamentul reologic al reziduului petrolier de la cracarea termică în câmp hidrodinamic și electric |
| T. LUPAȘCU, I. DRANCA, LARISA MONAHOVA, MARGARETA NICOLAU și MARIA TEODORESCU | 814-817 | Studiu asupra metodelor termice și chimice de regenerare a cărbunilor activi |
| VERONICA POP și VIOLETA TUDOR | 818-822 | Combinații complexe heteropolinucleare cu atomi centrali de fier și cupru. I |
| D. NEGOIU, ANCA EMANDI, LIDIA PARUTA, RODICA MARCHIDAN și MIRELA CĂLINESCU | 823-830 | Combinații complexe ale Pd(II) și Pt(II) cu derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic |
| GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, GABRIELA GRAUR și D. LUBENESCU | 831-840 | Elemente de urmă conținute în cenușile provenite din arderea cărbunilor în termocentrale |
| I. BERDAN, N. CALU și CRINA-IOANA BERDAN | 841-846 | Caracterizarea fizico-chimică a unor oxizi de plumb |
| AURELIA VASILE, EVELINE POPOVICI și M. CRUCEANU | 847-851 | Proprietăți electrocatalitice ale zeoliților sintetici II. Reducerea oxigenului pe zeoliți NaX |
| V. TEȘCAN, I. ONUȚU, G. DUMITRAȘCU și DANIELA APOSTOL | 852-858 | Studiu comparativ al performanțelor coloanelor de distilare în vid echipate cu talere și cu umpluturi structurate. I |
| G. SOARE | 859-861 | Transferul termic prin convecție naturală la o conductă cu aripioare dreptunghiulare |
| LIDIA PARUTA și D. TODOR | 862-865 | Studiu termoanalitic al carbonaților bazici de cupru, nichel și cobalt - indicatori de temperatură |
| MIRELA PRAISLER și D. PRAISLER | 866-869 | Program de interpretare interactivă și monitorizare a datelor rezultate din analiza spectroscopică IR |
| G. BEIZADEA și OANA IOACHIMESCU | 870-873 | Sulfatul de cadmiu - inhibitor al coroziunii unor aliaje de aluminiu în mediu acid |
| A. DICULESCU | 875-876 | Declarații ale industriei chimice. Problema concentrațiilor în amestecuri de substanțe. I |


• Anunțuri 851, 874 • Cronică 877 • Biotehnologie 878 • Recenzii 813, 840, 873 •

# CONTENTS

DOMNINA RĂZUŞ, D. OANCEA, V. GOŞA, N.I. IONESCU
Explosion Limits for Gaseous Mixtures 795

L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU
Polymetallic Catalysts Influence upon the Quality of the Synthetic Fatty Acids Resulting from the *n*-Alcanes Oxidation 806

N. IUTEŞ-PETRESCU, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Rheological Behaviour of the Petroleum Residue from the Thermal Cracking in Hydrodynamic and Electric Fields 811

T. LUPAŞCU, I. DRANCA, LARISA MONAHOVA, MARGARETA NICOLAU, MARIA TEODORESCU
A Study on the Active Coals Thermal and Chemical Regeneration Methods 814

VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Complex Heteropolynuclear Combinations with Central Iron and Copper Atoms. I 818

D. NEGOIU, ANCA EMANDI, LIDIA PARUTA, RODICA MARCHIDAN, MIRELA CĂLINESCU
Pd(II) and Pt(II) Complex Combinations with 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid Arylides Derivatives 823

G. JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, GABRIELA GRAUR, D. LUBENESCU
Trace Elements Contained in Ashes Produced from Coal Burning in Thermal Power Stations 831

I. BERDAN, N. CALU, CRINA-IOANA BERDAN
Physico-Chemical Characterization of Some Lead Oxides 841

A. VASILE, EVELINE POPOVICI, M. CRUCEANU
Electrocatalytic Properties of Synthetic Zeolites. II. Oxygen Reduction on NaX Zeolites 847

V. TEŞCAN, I. ONUŢU, G. DUMITRAŞCU, DANIELA APOSTOL
A Comparative Study on the Performances Presented by the Vacuum Distillation Columns Provided with Trays and with Structured Fillings (I) 852

G. SOARE
Thermal Transfer by Natural Convection in a Rectangular Finned Pipe 859

LIDIA PATURA, D. TUDOR
A Thermoanalytic Study of the Basic Copper, Nickel and Cobalt Carbonates - Temperature Indices 862

MIRELA PRAISLER, D. PRAISLER
A Programme for the Interactive Interpretation and Monitoring of the Data Resulting from the IR Spectroscopic Analyses 866

G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Cadmium Sulphate - Corrosion Inhibitor for Some Aluminium Alloys in Acid Media 870

A. DICULESCU
Statements of the Chemical Industry. The Problem of Small Concentrations in the Mixtures of Substances 875

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

DOMNINA RĂZUŞ, D. OANCEA, V. GOŞA, N.I. IONESCU
Limites d'explosion des mixtures gaseuses 795

L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU
Influence des catalyseurs polymétalliques sur la qualité des acides gras synthétiques de l'oxidation des n-alcanes 806

N. IUTEŞ-PETRESCU, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Comportement rhéologique du résidu pétrolier du cracking thermique en champ hydrodynamique et électrique 811

T. LUPAŞCU, I. DRANCA, L. MONAHOVA, MARGARETA NICOLAU, MARIA TEODORESCU
Étude des modèles thermiques et chimiques de régénération des carbones actifs 814

VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Combinations complexes hétéropolynucléaires à atomes centrals de fer et cuivre. I 818

MIRELA PRAISLER, D. PRAISLER
Programm zur interaktiven Auslegung und Monitorisierung der aus der spektroskopischen IR-Analyse resultierenden Angaben 866
G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Kadmiumsulfat-Hemmungsmittel der Korrosion von Aluminiumlegierungen im saueren Milieu 870
A. DICULESCU
Die Frage der niedrigen Konzentrationen in den Gemischen von Substanzen. I. 875

**Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

ДОЙНА РЭЗУШ, Д. ОАНЧЕА, В. ГОГА, Н. ЙОНЕСКУ
Пределы взрыва газообразных смесей 795
Л. ПАПАХАДЖИ, Р. АВРАМ, И. КЭЛИНЕСКУ
Влияние полимерных катализаторов на качество синтетических жирных кислот от окисление *n*-алканов 806
Н. ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ, ТЕОДОРА ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Реологическое поведение нефтяного остатка от термичесдого крекинга в гидродинамическом и электрическом поле 811
Т. ЛУПАШКУ, И. ДРАНКА, ЛАРИСА МОНАХОВА, МАРГАРЕТА НИКОЛАУ, МАРИЯ ТЕОДОРЕСКУ 814
Исследование химических и термических методов регенерирования активных углей
ВЕРОНИКА ПОП, ВИОЛЕТА ТУДОР
Гетерополиядерные комплексные соединения с центральными атомами железа и меди 818
Д. НЕГОЮ, АНКА ЭМАНДИ, ЛИДИЯ ПАРУТА, РОДИКА МАРКИДАН, МИРЕЛА КЭЛИНЕСКУ 823
Комплексные соединения Pd(II) и Pt(II) с производными арилидов 2-гидрокси-нафтойной кислоты
ГЕОРГИЦА ЖИНЕСКУ, Ф. АУРЕЛИАН, Г. ФИЛИП, ГПБРИЕЛА ГРАУР, Д. ЛУБЕНЕСКУ
Следы в золах от сгорания углей в термических станциях 831
И. БЕРДАН, Н. КАЛУ, КРИНА-ИОАНА БЕРДАН
Фихико-химическое характеризование окисей свинца 841
АУРЕЛИА ВАСИЛЕ, ЭВЕЛИНЕ ПОПОВИЧЬ, М. КРУЧЕАНУ
Электрокаталитические характеристики синтетических цеолитов. II. Восстановление кислорода на цеолитах NaX 847
В. ТЕШКАН, И. ОНУТУ, Г. ДУМИТРАШКУ, ДАНИЕЛА АПОСТОЛ
Сравнительное изучение рекордных покахателей вакуумных перегонных колонн с тарелками и со структурованными насадками (I) 852
Г. СОАРЕ
Термический переход путём естественной конвекции к трубку с прямоугольными лопатками 859
ЛИДИЯ ПАРУТА, Д. ТОДОР
Термоаналитическое исследование основных карбонатов меди, никеля и кобальта - температурные показатели 862
МИРЕЛА ПРАЙСЛЕР, Д. ПРАЙСЛЕР
Программа интерактивной интерпретации и мониторизации данных спектроскопического анализа ИК 866
Г. БЕЙЗАДЕА, ОАНА ЙОАКИМЕСКУ
Сульфат кадмия - ингибитор коррозии алюминиевых сплавов в кислотной среде 870
А. ДИКУЛЕСКУ
Заявления химической промышленности. Проблема низких концентрации в смесях веществ. I 875

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

D. NEGOIU, ANCA EMANDI, LIDIA PARUTA, RODICA MARCHIDAN, MIRELA CĂLINESCU
Combinations complexes de Pd(II) et Pt(II) avec dérivés des arylydes de l'acide 2-hydroxy-3-naphtoïque 823
GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, GABRIELA GRAUR, D. LUBENESCU
Traces dans les cendres de la calcination des carbons dans les thermocentrales 831
I. BERDAN, N. CALU, C. I. BERDAN
Caractérisation physico-chimique des oxides de plomb 841
AURELIA VASILE, EVELINE POPOVICI, M. CRUCEANU
Propriétés électrocatalitiques des zéolites synthétiques. II. Réduction d'oxygène sur zéolites NaX 847
V. TEȘCAN, I. ONUȚU, G. DUMITRAȘCU, DANIELA APOSTOL
Étude comparative des performances des colonnes de distillation dans le vide avec plateaux et remplissages structurés (I) 852
G. SOARE
Transfert thermique par convection naturelle vers une conducte à ailettes rectangulaires 859
LIDIA PARUTA, D. TUDOR
Étude thermoanalitique des carbonates basiques de cuivre, nickel et cobalt - indicateurs de température 862
MIRELA PRAISLER, D. PRAISLER
Programme d'interpretation interactive et monitorisation des données d'analyse spectroscopique IR 866
G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Sulfate de cadmium - inhibiteur de corrosion des alliages d'aluminium dans un milieu acide 870
A. DICULESCU
Declarations de l'industrie chimique. Problème en ce qui concerne les concentrations réduites dans les mixtures de substances. I. 879

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA, V. GOȘA, N.I. IONESCU
Explosionsgrenzen der gasförmigen Gemische 795
L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU
Einfluss der polymetallischen Katalysatoren auf die Qualität der aus der Oxydation von n-Alkanen resultierenden synthetischen Fettsäuren 806
N. IUTEȘ-PETRESCU, TEODORA IUTEȘ-PETRESCU
Rheologisches Verhalten von Erdölrückstand der thermischen Verkrackung im hydrodynamischen und elektrischen Feld 811
T. LUPAȘCU, I. DRANCA, L. MONAHOVA, MARGARETA NICOLAU, MARIA TEODORESCU
Studie zu den thermischen und chemischen Regenierungsmethoden von Aktivkohlen 814
VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Heteropolynukleare Komplexverbindungen mit Zentralatomen von Eisen und Kupfer. I. 818
D. NEGOIU, ANCA EMANDI, LIDIA PARUTA, RODICA MARCHIDAN, MIRELA CĂLINESCU
Komplexverbindungen von Pd(II) und Pt(II) mit Derivaten von Aryliden der 2-hydroxi-3-naphthoischen Säure 823
GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, GABRIELA GRAUR, D. LUBENESCU
Spurelemente in den Aschen der Kohlenverbrennung in Heizkraftwerken 831
I. BERDAN, N. CALU, C. I. BERDAN
Physikalisch-chemische Charakterisierung von Bleioxyden 841
AURELIA VASILE, EVELINE POPOVICI, M. CRUCEANU
Elektrokatalytische Eigenschaften von synthetischen Zeolithen. II. Sauerstoffreduzierung auf Zeolithen NaX 847
V. TEȘCAN, I. ONUȚU, G. DUMITRAȘCU, DANIELA APOSTOL
Vergleichende Studie zu den Leistungen der Vakuumdestillationskolonnen, die mit Kolonnenböden und strukturierten Füllungen ausgerüstet sind (I) 852
G. SOARE
Natureller Konvektionswärmeübergang an einer Rohrleitung mit Rechteckrippen 859
LIDIA PATURA, D. TUDOR
Thermoanalytische Studie zu den basichen Karbonaten von Kupfer, Nickel und Kobalt-Temperaturindikatoren 862

DOMNINA RĂZUŞ
DUMITRU OANCEA
VASILE GOŞA
NICULAE I. IONESCU

# Limitele de explozie ale amestecurilor gazoase

C.Z.: 541.126

*The paper presents the significance of the explosion limits for combustible - oxidant gaseous homogeneous mixtures when an explosion is locally initiated. The parameters which influence the values of the explosion limits, the standard methods used for their measurement and the estimation methods of the explosion limits from various physico-chemical properties of the corresponding mixtures are discussed.*

Formarea unor amestecuri gazoase care pot susţine reacţii explozive de oxidare sau descompunere este adesea posibilă în industriile chimică şi petrochimică, în diferite etape ale proceselor tehnologice, ca şi în cadrul altor activităţi, implicând utilizarea unor compuşi combustibili. Cunoaşterea condiţiilor în care exploziile pot avea loc prezintă o mare importanţă, nu numai pentru activitatea de proiectare a instalaţiilor industriale, ci şi pentru activitatea de exploatare a acestora în condiţii de siguranţă şi îndreptăţeşte expunerea în această lucrare a unor informaţii de interes: definirea limitelor de explozie, descrierea metodelor de măsurare şi estimare a acestora, prezentarea standardelor acceptate în prezent pentru definirea şi măsurarea limitelor etc.

Termenul "limită de explozie" în sensul cel mai general desemnează condiţiile - limită care despart starea stabilă a unui sistem gazos, incapabil de a evolua exploziv, de starea în care acesta susţine o explozie.

În cazul autoaprinderilor, când întregul volum ocupat de un amestec gazos este adus la o temperatură şi presiune la care viteza de eliberare a căldurii prin reacţie chimică (descompunere exotermă sau oxidare) depăşeşte viteza pierderilor globale de căldură, limitele de autoaprindere, numite frecvent şi limite de explozie se trasează în coordonate temperatură-presiune [1-4].

În cazul exploziilor iniţiate local, provocate de aducerea în contact a sistemului gazos cu o sursă de aprindere, limitele de explozie sunt reprezentate în coordonate presiune-concentraţie, în regim izoterm. Ca atare, ele se numesc şi "limite de explozie de concentraţie". O reprezentare schematică a unei curbe-limită pentru exploziile iniţiate local este dată în figura 1.

În accepţia cea mai comună, se foloseşte denumirea simplă de "limite de explozie" pentru limitele de explozie de concentraţie, referitoare la amestecuri gazoase combustibil-oxidant. Exploziile iniţiate ale substanţelor termodinamic instabile pot avea loc şi în absenţa oxidanţilor (de exemplu, descompunerea acetilenei şi a compuşilor înrudiţi), dar în acest caz nu se mai poate vorbi despre limite de concentraţie, ci numai despre presiunea-limită de aprindere [4].

Limitele de explozie ale unui amestec gazos combustibil-oxidant delimitează intervalul de concentraţie (la temperatură şi presiune constante) în care o explozie iniţiată se poate propaga autonom în toată cantitatea de amestec exploziv. În domeniul amestecurilor cu deficit de combustibil (amestecuri "sărace"), limita inferioară de explozie ($L_{ie}$) se defineşte ca cea mai scăzută concentraţie a combustibilului la care explozia mai poate avea loc şi se poate propaga autonom în tot volumul de amestec combustibil-oxidant, chiar şi după ce sursa de iniţiere a exploziei şi-a încetat acţiunea [1-12]. În domeniul amestecurilor cu exces de combustibil (amestecuri "bogate"), limita superioară de explozie ($L_{se}$) se defineşte ca cea mai ridicată valoare a concentraţiei de combustibil la care explozia mai are încă loc, cu aceleaşi restricţii ca mai sus, la definirea $L_{ie}$ [1-12]. Între cele două limite de explozie, combustia declanşată în jurul sursei de iniţiere (o scânteie electrică, un corp încălzit) se transmite progresiv de la un

Dr. chim. DOMNINA RĂZUŞ, fiz. VASILE GOŞA şi dr. chim. NICULAE I. IONESCU, Academia Română, Institutul de Chimie fizică "I.G. Murgulescu", Bucureşti; dr.chim. DUMITRU OANCEA, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

strat de gaz la altul, sub forma unei unde de combustie. În afara domeniului delimitat de valorile $L_{ie}$ și $L_{se}$, combustia se poate încă produce, mai ales dacă sursa de inițiere este o scânteie cu energie ridicată sau o flacără de dimeniuni mari. În aceste condiții însă, unda de combustie se stinge după consumarea unei cantități limitate de amestec, propagându-se pe o distanță redusă [3, 8, 9]. La atingerea $L_{ie}$, unda de combustie declanșată în jurul sursei de inițiere este stinsă datorită preluării de către excesul de oxidant a căldurii degajate de arderea "nucleului" de flacără din jurul sursei de inițiere. La atingerea $L_{se}$, unda de combustie este stinsă de către excesul de combustibil.

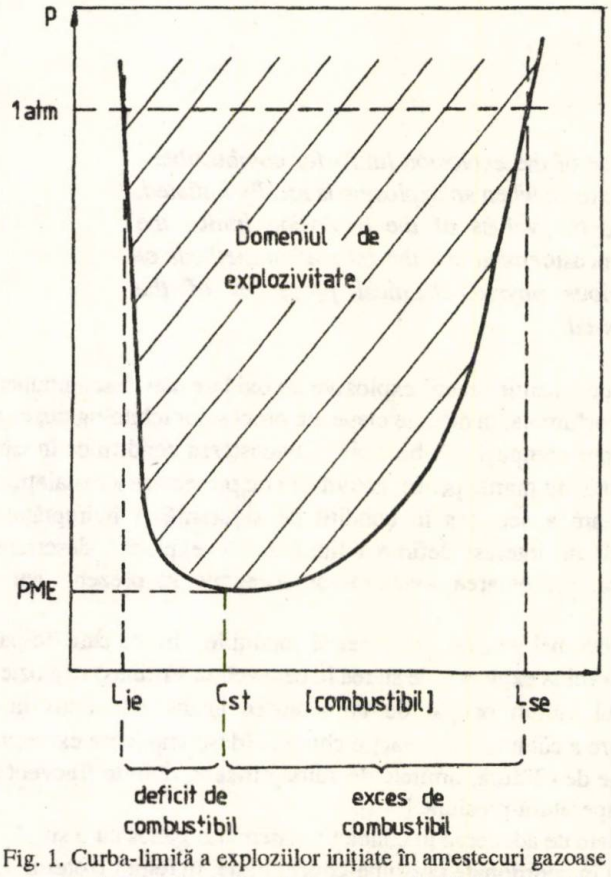



Fig. 1. Curba-limită a exploziilor inițiate în amestecuri gazoase combustibil-oxidant, aflate la temperatură inițială constantă:
$C_{st}$ - concentrația stoichiometrică [4];
*PME* - presiunea minimă de explozie;
$L_{ie}$ - limita inferioară de explozie, la presiunea de 1 atm;
$L_{se}$ - limita superioară de explozie, la presiunea de 1 atm.

Limitele de explozie ale amestecurilor gazoase, frecvent denumite și limite de inflamabilitate, caracterizează domeniul de concentrații în care combustia se propagă cu viteze subsonice și este ades denumită și "flacără" sau "deflagrație". Combustiile inițiate pot însă evolua și ca detonații, având viteze supersonice de propagare. Corespunzător, aceste amestecuri sunt caracterizate prin limitele de detonabilitate [1-4]. Propagarea unei explozii ca deflagrație sau ca detonație este determinată de natura combustibilului și oxidantului, precum și de modul de inițiere a exploziei. Astfel, în amestecurile hidrogen-aer cu un conținut de hidrogen cuprins între 4,0 și 75,0 vol. %, combustia inițiată într-un tub cilindric cu ajutorul unui corp încălzit sau a scânteilor electrice are loc în regim de deflagrație [1]. Acest regim este realizat și la arderea amestecurilor menționate în vase sferice, cu condiția ca volumul lor să aibă valori de ordinul litrilor. În incinte mai mari, poate avea loc tranziția deflagrației în detonație, mai ales atunci când, din diferite motive, se produce o turbulență a gazului supus arderii (propagarea exploziei are loc în tuburi lungi prevăzute cu șicane) sau inițierea se realizează cu surse de energie ridicată, cum ar fi capsele cu exploziv solid. Atingerea unei detonații stabile se realizează însă pentru amestecurile cu conținut de combustibil cuprins între limitele de detonabilitate(18,3-59,0 vol% $H_2$, în cazul sistemului $H_2$-aer [1]). Orice amestec combustibil-oxidant poate fi deci caracterizat atât prin limitele sale de inflamabilitate, cât și prin limitele de detonabilitate. Acestea din urmă sunt mai apropiate între ele decât limitele de inflamabilitate, iar domeniul de detonabilitate al unui anumit amestec este inclus în domeniul de inflamabilitate.

În cele ce urmează, se vor discuta numai limitele combustibililor desfășurate ca deflagrații, desemnându-le prin termenul de limite de explozie.

Limitele de explozie se exprimă prin concentrația de combustibil în amestecul (combustibil+oxidant+inert), măsurată în procente molare (sau volumice) sau prin masa de combustibil raportată la unitatea de volum de aer (mg/L). Expresia ce leagă cele două moduri de exprimare a compoziției este [9]:

$$L_e(mg/L) = \frac{L_e(vol\%)}{[100-L_e(vol\%)]\dfrac{V_M(L)}{M(mg)}} \qquad (1)$$

în care $V_M$ reprezintă volumul unui mol de gaz în condiții standard de temperatură și presiune (22,414 L), iar $M$ - masa molară a compusului cercetat.

**Factorii de care depind limitele de explozie**

Limitele de explozie pentru un amestec gazos binar combustibil-oxidant depind de temperatura şi presiunea amestecului, de prezenţa adaosurilor (inerte sau activatoare), de o serie de factori caracteristici sursei de iniţiere şi de modalitatea în care se realizează testul de explozivitate.

*Influenţa temperaturii asupra limitelor de explozie*

La presiune iniţială constantă, creşterea temperaturii unui amestec gazos exploziv conduce la scăderea $L_{ie}$ şi la creşterea $L_{se}$, determinând mărirea progresivă a domeniului de inflamabilitate [1,8,9] (fig. 2). Pe măsură ce temperatura creşte, începe să aibă loc o reacţie de oxidare lentă a combustibilului şi ea se desfăşoară cu o viteză tot mai mare, astfel încât la atingerea temperaturii de autoaprindere, combustia amestecului gazos se declanşează spontan, fără intervenţia sursei de iniţiere. În acest caz, nu se mai poate vorbi despre o undă de combustie, arderea realizându-se în întreaga cantitate de amestec fără apariţia unui front de reacţie.

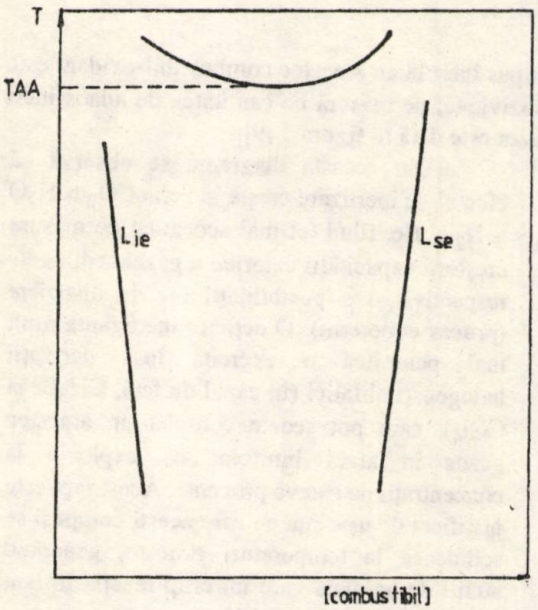



Fig. 2. Influenţa temperaturii asupra limitelor de explozie ale unui combustibil în aer, la presiune iniţială constantă. TAA: temperatura minimă de autoaprindere

Pentru numeroşi combustibili în amestec cu aerul, s-a pus în evidenţă o lege lineară de variaţie a limitei inferioare de explozie cu temperatura iniţială a amestecului [9]:

$$(L_{ie})_t = (L_{ie})_{25} - A\,(t-25) \qquad (2)$$

în care temperatura t este exprimată în grade Celsius, iar constanta $A$ este evaluată cu ajutorul ecuaţiei:

$$A = \frac{(L_{ie})_{25}}{t_{fl}^{ad} - 25} \qquad (3)$$

unde $t_{fl}^{ad}$ reprezintă temperatura adiabatică a flăcării ce se mai propagă încă în amestecul cu compoziţia-limită [9], considerată adesea o valoare constantă pentru compuşii ce aparţin unei anumite serii omoloage (de exemplu $t_{fl}^{ad}$ = 1300°C pentru n-alcani [5, 9]).

Relaţia (2) a fost modificată de către Zabetakis şi colaboratorii [13], exprimând constanta A în funcţie de căldura molară de combustie $\Delta_C H^\circ$ a compusului dat, în condiţii standard:

$$(L_{ie})_t = (L_{ie})_{25} - \frac{0,75}{\Delta_c H^\circ}(t-25) \qquad (4)$$

O expresie şi mai simplă pentru legea de variaţie a $L_{ie}$ cu temperatura a fost propusă de Spakowski [9]:

$$\frac{(L_{ie})_t}{(L_{ie})_{25}} = 1 - 7,2 \cdot 10^{-4}\,(t-25) \qquad (5)$$

bazată pe relaţia Burgess - Wheeler [14]:

$$L_{ie} \cdot \Delta_C H^\circ = K \qquad (6)$$

unde $K$ = 1040 atunci când $L_{ie}$ este măsurată în vol %, iar $\Delta_C H^\circ$ în kcal/mol [14].

O lege similară descrie variaţia cu temperatura a limitei superioare de explozie, la amestecuri în care nu apar flăcări reci [9]:

$$(L_{se})_t = (L_{se})_{25} + A'(t-25) \qquad (7)$$

constanta A' fiind numeric egală cu constanta A din ecuaţia (2).

*Influenţa presiunii asupra limitelor de explozie*

Creşterea presiunii totale a unui amestec exploziv, la temperatură iniţială constantă, duce la lărgirea domeniului de explozivitate [1, 8, 9]. Limita inferioară de explozie este destul de puţin influenţată de

creşterea presiunii totale a amestecului faţă de presiunea atmosferică; limita superioară de explozie prezintă însă o variaţie importantă cu presiunea. De exemplu, la gazul natural (85-95% metan şi 15-5% etan) în amestec cu aerul, corelaţiile puse în evidenţă între limitele de explozie şi presiunea totală iniţială a amestecului, p, au formulele [9]:

$$L_{ie}\,(\text{vol\%}) = 4{,}9 - 0{,}71 \log p\,(\text{atm}) \quad (8)$$

$$L_{se}\,(\text{vol\%}) = 14{,}1 + 20{,}4 \log p\,(\text{atm}) \quad (9)$$

şi sunt valabile pe domeniul $p = 1 - 860$ atm.

Pe măsură ce presiunea totală a amestecului scade sub presiunea atmosferică, limitele de explozie devin tot mai apropiate şi se suprapun la o presiune egală cu presiunea minimă de explozie (PME) [5, 15] (fig. 1). Valorile PME variază puţin în funcţie de natura amestecului, ele depind mai ales de tipul şi energia sursei de iniţiere a exploziei, atingând 50 mm Hg la amestecuri combustibil-aer supuse scânteilor electrice inductive şi respectiv 25-30 mm Hg la aceleaşi amestecuri, folosind filamente incandescente sau pulbere fără fum ca surse de iniţiere [1, 15 - 18].

*Influenţa adaosurilor asupra limitelor de explozie*

Adăugarea unui gaz inert sau a vaporilor unui compus inert la un amestec combustibil-oxidant este însoţită de o îngustare progresivă a domeniului de explozivitate, pe măsură ce cantitatea de adaos inert creşte. O diagramă tipică pentru sistemul metan-oxigen-azot este dată în figura 3 [9].

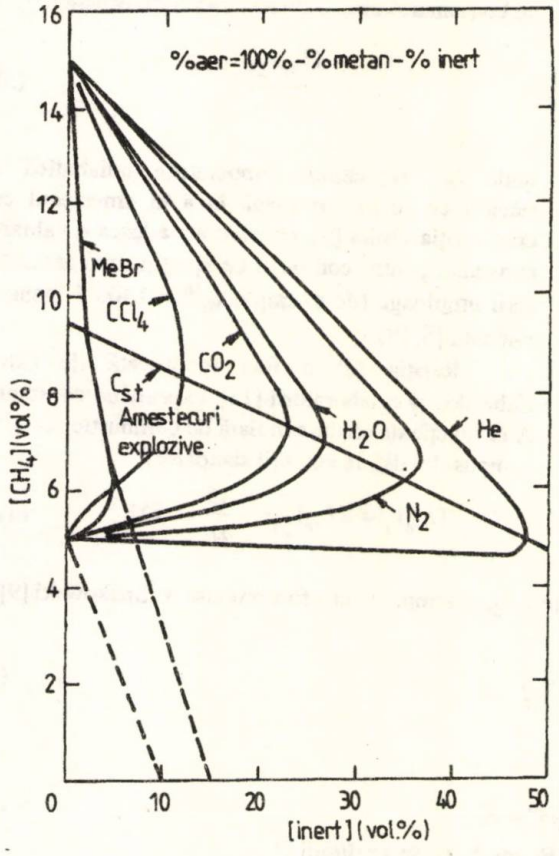



Fig. 3. Limitele de explozie ale amestecului metan-aer-gaz inert, la presiunea de 1 atm şi temperatura de 25°C [9]. Dreapta marcată $C_{st}$ corespunde amestecurilor cu raport constant $CH_4$:$O_2$ = 2 (amestecurile "stoichiometrice")

Din această diagramă se observă că efectul de inertizare creşte în seria $CO_2 > H_2O > N_2 > He$, fiind tot mai accentuat pe măsura creşterii capacităţii calorice a gazelor diluante respective şi a posibilităţii lor de disociere (proces endoterm). O acţiune inertizantă mult mai puternică o exercită însă derivaţii halogenaţi alifatici (în cazul de faţă, $CH_3Br$ şi $CCl_4$), care pot scoate complet un amestec gazos în afara limitelor de explozie la concentraţii de câteva procente. Acest fapt este justificat de uşurinţa cu care aceşti compuşi se scindează la temperaturi ridicate, generând atomi de halogen care întrerup reacţia în lanţ de oxidare a hidrocarburii.

Reprezentarea grafică din figura 3 nu este însă foarte convenabilă, deoarece diagrama cu coordonate rectangulare permite citirea directă doar a concentraţiei de combustibil şi a concentraţiei de gaz inert. Curbele de inflamabilitate se trasează frecvent în diagrame triunghiulare (fig. 4). În acest caz, se poate urmări cu mai multă uşurinţă comportarea amestecului la adaosul oricăruia dintre componenţi, rămânând în interiorul sau trecând în afara domeniului de inflamabilitate. Anumite construcţii grafice permit şi obţinerea altor informaţii de interes. Astfel, trasarea unor drepte paralele cu axa concentraţiei de oxidant permit găsirea amestecurilor cu conţinut constant de oxidant şi respectiv, de (combustibil + inert).

Una dintre aceste drepte prezintă o importanţă sporită: dreapta tangentă la curba delimitând domeniul de inflamabilitate, care indică conţinutul minim de oxidant necesar pentru a face exploziv amestecul dat de combustibil şi gaz inert (în cazul de faţă, 12 vol% $O_2$ pentru amestecul $CH_4$-$O_2$-$N_2$, la 25°C şi 1 atm [9]). O altă tangentă, dusă din vârful diagramei ce corespunde unui conţinut de 100% oxidant la partea inferioară a curbei de inflamabilitate, ce corespunde amestecurilor "sărace", având deficit de combutibil,

permite calcularea raportului maxim admis între concentrația de combustibil și cea de inert pentru ca amestecurile să rămână neinflamabile, oricât oxidant le-ar fi adăugat. Un set reprezentativ de rezultate referitoare la concentrațiile critice de oxigen și de gaz inert (azot, dioxid de carbon) din amestecurile-limită combustibil-aer-inert este dat în tabelul 1.

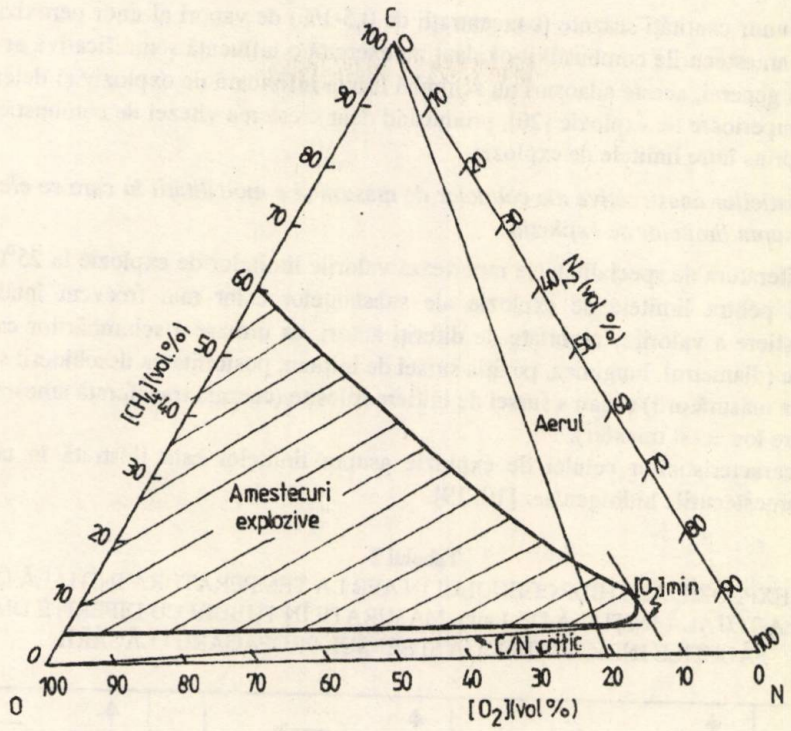



Fig. 4. Limitele de explozie ale amestecului $CH_4$-$O_2$-$N_2$ la presiunea de 1 atm și temperatura de 25°C [9].

**Tabelul 1**

VALORI CRITICE ALE CONCENTRAȚIILOR DE OXIGEN ȘI GAZ INERT, DIN AMESTECURILE - LIMITĂ COMBUSTIBIL-AER-GAZ INERT [19]

| Material | $[O_2]_{max}$, vol% | $[inert]_{min}$, vol% |
|---|---|---|
| Hidrogen | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | 4,8 | 57 |
| Gaz inert: $N_2$ | 4,8 | 71 |
| Metan | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | 14,6 | 23 |
| Gaz inert: $N_2$ | 12,1 | 36 |
| Etenă | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | 11,7 | 38 |
| Gaz inert: $N_2$ | 10,0 | 49 |
| Etanol | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | 13,1 | 32 |
| Gaz inert: $N_2$ | 10,6 | 45 |
| Acetonă | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | 14,3 | 27,5 |
| Gaz inert: $N_2$ | 11,6 | 41,0 |
| Benzină ușoară | | |
| Gaz inert: $CO_2$ | cca. 14,5 | cca. 29 |
| Gaz inert: $N_2$ | cca. 11,8 | cca. 42 |

$[O_2]_{max}$: concentrația maximă de oxigen dintr-un amestec combustibil-gaz inert care poate fi admisă astfel încât amestecul să nu explodeze, indiferent de valoarea concentrației de combustibil și a celei de gaz inert;

$[inert]_{min}$: concentrația minimă de adaos care realizează o inertizare totală a amestecului combustibil-aer-inert, indiferent de valoarea concentrației de combustibil și a celei de aer.

Adăugarea unor cantități scăzute (concentrații de 0,5-1%) de vapori ai unor peroxizi organici sau nitrați de alchil în amestecurile combustibil-oxidant nu exercită o influență semnificativă asupra limitelor de explozie [1]. În general, aceste adaosuri nu schimbă limita inferioară de exploziv și determină o slabă creștere a limitei superioare de explozie [20], producând doar creșterea vitezei de combustie pe domeniul de concentrații cuprins între limitele de explozie.

*Influența caracteristicilor constructive ale celulelor de măsură și a modalității în care se efectuează testul de explozivitate asupra limitelor de explozie*

Uzual, în literatura de specialitate se raportează valorile limitelor de explozie la 25°C și 1 atm [8-10; 19]. Chiar și pentru limitele de explozie ale substanțelor celor mai frecvent întâlnite există o apreciabilă împrăștiere a valorilor raportate de diferiți autori, ca urmare a schimbărilor caracteristicilor celulei de explozie (diametrul, lungimea, poziția sursei de inițiere, posibilitatea deschiderii spre atmosferă a celulei, pe durata măsurătorii) și/sau a sursei de inițiere folosite (energia transferată amestecului cercetat și viteza cu care are loc acest transfer).

Influența caracteristicilor celulei de explozie asupra limitelor este ilustrată în tabelul 2, prin rezultate privind amestecurile hidrogen/aer [10, 19].

**Tabelul 2**

LIMITELE DE EXPLOZIE ALE HIDROGENULUI ÎN AER LA TEMPERATURA INIȚIALĂ DE (17±3)°C ȘI PRESIUNEA TOTALĂ INIȚIALĂ DE 1 atm, MĂSURATE ÎN TUBURI CU DIFERITE DIAMETRE. SĂGEȚILE INDICĂ DIRECȚIA ȘI SENSUL PROPAGĂRII FLĂCĂRII

| | ↑ | → | ↓ | ↑ | → | ↓ | ↑ | → | ↓ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Diametru tub, cm / Limita (vol%) | 7,5 | | | 5,0 | | | 2,5 | | |
| $L_{ie}$ | 4,15 | 6,50 | 8,80 | 4,15 | 6,70 | 9,00 | 4,25 | 7,15 | 9,40 |
| $L_{se}$ | 75,0 | - | 74,5 | 74,5 | - | 74,0 | 73,0 | - | 71,5 |

La măsurarea limitelor de explozie în tuburi cu diametru redus, pereții tubului captează o parte din căldura necesară propagării autonome a flăcării după încetarea acțiunii sursei de inițiere și contribuie la stingerea flăcării. Acesta are drept urmare îngustarea domeniului de inflamabilitate, prin creșterea $L_{ie}$ și scăderea $L_{se}$. Din acest motiv, pentru măsurători standardizate se recomandă folosirea unor tuburi cu diametre superioare valorii de 5 cm și cu lungimea de cel puțin 1m, pentru a considera ca explozive numai amestecurile în care flacăra s-a propagat autonom pe o distanță suficient de mare de sursa de inițiere. În astfel de tuburi, sursa de inițiere este plasată la partea inferioară, pentru a asigura o propagare predominant ascendentă a flăcării, favorizată de convecție. Partea inferioară a celulei de explozie este de obicei deschisă către atmosferă pe durata măsurătorii, asigurând realizarea combustiei în condiții izobare. La măsurări ale limitelor de explozie la presiuni totale subatmosferice, se efectuează deschiderea tubului de explozie către un alt recipient, umplut cu un gaz inert la presiune egală cu cea a amestecului exploziv, având volum de 30-40 ori mai mare decât tubul (celula) de explozie și se consideră că astfel măsurătorile sunt efectuate în regim izobar. În ceea ce privește sursa de inițiere, se folosesc scântei electrice cu energie de minimum 0,5 mJ produse la descărcarea unor condensatori, încărcați la tensiune de 10-25 kV [1, 7, 8], filamente metalice incandescente sau flăcări pilot de dimensiune redusă [1-3, 8]. Sunt preferate sursele de inițiere cu disipare rapidă a energiei (scânteile electrice sau, mai rar, filamente metalice topite prin aplicarea unor pulsuri de curent electric), deoarece ele nu preîncălzesc gazul și permit deci măsurarea limitelor de explozie în condiții cât mai apropiate de starea inițială a acestuia.

Ţinând seama de multitudinea factorilor care influenţează valoarea limitelor de explozie ale amestecurilor gazoase au fost dezvoltate o serie de metode standardizate de măsură a acestora [8,9, 21-23]. Rezultatele unor astfel de măsurători standardizate sunt indispensabile pentru evaluarea riscurilor de producere a exploziilor în diferite condiţii de formare, stocare sau transport a amestecurilor gazoase. Cu toate acestea, prezicerea limitelor de explozie în condiţii reale (gaze la presiuni şi/sau temperaturi ridicate, amestecuri gazoase cu grad ridicat de neomogenitate, gaze aflate în incinte cu obstacole, ce pot produce accelerarea unei explozii deflagrante până la atingerea unei detonaţii cu efecte distructive superioare, prezenţa simultană a mai multor surse de iniţiere în amestecul cercetat etc.), diferite de cele standardizate, nu se poate face decât cu grad redus de încredere. Ca atare, este de dorit ca rezultatele măsurătorilor standardizate să fie completate, ori de câte ori este posibil, cu măsurători de explozivitate făcute în condiţii cât mai apropiate de cele reale.

**Metode standardizate de determinare experimentală a limitelor de explozie**

În cercetările din domeniul exploziilor în gaze, s-a pus adesea problema dacă există anumite valori "fundamentale" (absolute) ale limitelor de explozie, independente de procedeul prin care au fost determinate, în funcţie doar de natura şi starea (temperatura, presiunea, compoziţia) amestecului exploziv cercetat şi accesibile prin calcul. Posibilitatea de a calcula limita inferioară sau superioară de explozie din constante fizico-chimice ale amestecului dat se bazează pe faptul că deficitul unuia dintre componenţi (combustibilul, la apropierea de $L_{ie}$ şi respectiv oxidantul , la apropierea de $L_{se}$) duce la generarea unei cantităţi de căldură insuficiente pentru aprinderea următorului strat de amestec gazos [3-7]. Alături de aceasta, un rol la fel de important îl are şi viteza cu care este disipată căldura degajată de flacără către straturile adiacente de gaz. Examinarea raportului dintre viteza de eliberare a căldurii de reacţie (proporţională cu viteza reacţiei chimice, la temperatura de flacără) şi viteza proceselor de disipare a acesteia ar permite deci găsirea compoziţiei corespunzătoare limitelor de explozie, atunci când se atinge echilibrul dintre cele două procese [2, 3, 25]. Aceste încercări nu au permis însă obţinerea unor rezultate încurajatoare şi deci, s-au acceptat valorile obţinute cu ajutorul metodelor standardizate.

*Metoda propusă de Biroul de Mine al SUA (USBM - United States Bureau of Mines)*

Pornind de la observaţia că limitele de explozie ale amestecurilor gazoase sunt aproximativ constante atunci când diametrul celulei de explozie se apropie de 5 cm, cercetătorii de USBM au propus folosirea în teste de explozivitate a unor tuburi din sticlă cu diametrul de 2 inch (5,1 cm) şi lungimea de 1,3-2,0 m. Amestecul gazos combustibil-oxidant este preparat şi stocat într-un alt recipient, de unde este introdus în celula de măsură, vidată în prealabil. Amestecul gazos este lăsat câteva momente să devină stagnant şi este apoi aprins cu ajutorul unei surse de iniţiere plasată la partea inferioară a celulei, urmărin flacăra în propagarea sa ascendentă. În metoda USBM se folosesc drept surse de iniţiere fie scânteile electrice produse de către o bobină de inducţie (ca la motoarele cu aprindere prin scânteie), fie flăcări de dimensiuni mici (de la o spirtieră sau brichetă), fie un filament metalic incandescent. Celula de explozie este prevăzută la partea inferioară cu un sistem de deschidere către atmosferă. Acesta este acţionat sincron cu sursa de iniţiere, pentru a permite propagarea flăcării la presiune constantă, egală cu cea atmosferică [8].

USBM foloseşte uneori şi varianta în care amestecurile gazoase sunt preparate chiar în celula de explozie, omogenizarea lor fiind făcută cu o pompă de recirculare cu mercur.

Metoda USMB poate fi utilizată pentru determinări ale limitelor de explozie la temperaturi superioare celei ambiante (inferioare însă temperaturii de aprindere ale amestecurilor date) şi la presiuni iniţiale mai mici sau egale cu cea atmosferică, asigurând în oricare din aceste cazuri desfăşurarea experimentului în condiţii izobare.

Variind progresiv concentraţia de combustibil din amestecul testat, $L_{ie}$ se calculează ca media artimetică între concentraţia la care explozia nu a avut loc şi cea la care explozia s-a produs [8,9], cu condiţia ca cele două concentraţii să fie cât mai apropiate, iar intervalul dintre ele să fie superior erorii de concentraţie realizate la prepararea amestecurilor date:

$$L_{ie} = (L_{i-} + L_{i+})/2 \qquad (10)$$

Similar se calculează şi $L_{se}$:

$$L_{se} = (L_{s-} + L_{s+})/2 \qquad (11)$$

*Metoda propusă de ASTM (American Society for Testing and Materials)*

Metoda ASTM își propune să efectueze testele de explozivitate în celule închise, urmărind propagarea autonomă a flăcării, atât ascendent cât și descendent. Celula de măsură este un balon de sticlă cu gât scurt, cu volumul de 5L (diametru aproximativ 21 cm), în care inițierea exploziei este realizată central cu ajutorul scânteilor inductive sau al filamentelor metalice supuse topirii [21]. Amestecurile gazoase pot fi preparate chiar în celula de explozie, fiind omogenizate cu un agitator tip bară acționat magnetic. Acest sistem este util mai ales pentru combustibilii în stare lichidă sau solidă, care sunt introduși în celula preîncălzită, vaporizați și apoi amestecați cu aerul în proporția dorită.

Metoda ASTM poate fi aplicată pentru măsurători ale limitelor de explozie la presiuni totale inițiale mai mici sau cel mult egale cu presiunea atmosferică și la temperaturi inițiale egale sau superioare temperaturii ambiante. Datorită construcției celulei de explozie (din sticlă și fără deschidere către atmosferă), metoda poate fi folosită la testarea amestecurilor de gaze inerte diluate, dar nu poate fi folosită la amestecuri în care comburantul gazos are un conținut de oxigen superior aerului.

*Metoda standardizată germană propusă de DIN (Deutsches Institut für Normung)*

Metoda DIN folosește pentru testele de explozivitate a amestecurilor gazoase un tub din sticlă cu diametrul interior de 6 cm și înălțimea de 30 cm, în care inițierea exploziei este realizată cu scântei inductive, iar propagarea flăcării se face ascendent [22].

Procedeul german nu impune evacuarea celulei de explozie între măsurători, ci consideră satisfăcătoare și purjarea acesteia cu amestecul cercetat până la dislocuirea totală a gazelor arse. Amestecul gazos combustibil-oxidant este preparat în regim dinamic, cu anumite precauții în cazul în care combustibilul este lichid în condiții normale: se efectuează fie saturarea curentului de oxidant cu vapori ai combustibilului, fie evaporarea totală a combustibilului lichid și amestecarea sa ulterioară cu gazul oxidant (procedeul dezvoltat de PTB (Physikalisch-Technische Bundensanstalt), în Germania [23]).

Metoda DIN poate fi folosită la determinări ale limitelor de explozie la presiuni totale inițiale egale cu presiunea atmosferică și la temperaturi inițiale egale sau superioare temperaturii ambiante. Drept valoare a $L_{ie}$ se consideră concentrația cea mai ridicată la care explozia nu se produce ($L_{i-}$), iar pentru $L_{se}$ se ia drept valoare concentrația cea mai scăzută de combustibil la care explozia nu se produce )$L_{s-}$) [22].

*

* *

Fiecare din metodele standardizate (USBM, ASTM și respectiv DIN) indică anumite caracteristici obligatorii pentru electrozii între care se produce scânteia (natura, forma și dimensiunea lor, poziția și lungimea spațiului de descărcare), pentru sistemul de inițiere (tensiunea aplicată în circuitul primar al bobinei de inducție, durata scânteii), ca și pentru erorile maxime permise în prepararea amestecurilor cercetate și în măsurarea temperaturii inițiale a amestecurilor. Există anumite abateri sistematice între valorile $L_{ie}$ și $L_{se}$ la amestecurile gazoase frecvent întâlnite, după cum limitele au fost determinate cu metoda propusă de USBM (cu răspândire mult mai mare decât metoda ASTM) sau cu metoda DIN (tabelul 3).

**Tabelul 3**

LIMITELE DE EXPLOZIE ALE UNOR AMESTECURI COMBUSTIBIL-AER, LA TEMPERATURA INIȚIALĂ DE 25°C ȘI PRESIUNEA INIȚIALĂ DE 1 ATM

| Combustibil | Limitele în aer, vol% | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $L_{ie}$ | | $L_{se}$ | |
| | USBM | DIN | USBM | DIN |
| Metan | 5,0 | 4,4 | 15,0 | 16,5 |
| Etenă | 2,7 | 2,3 | 36,0 | 32,4 |

Este de presupus că folosirea unor celule de măsură cu lungime diferită și alegerea unor criterii diferite pentru discernerea $L_{ie}$ sau $L_{se}$ duc la diferențele semnalate.

**Metode de estimare a limitelor de explozie pentru combustibili în amestec cu aerul**

În numeroase cazuri, limitele de explozie ale unor substanțe în aer nu sunt raportate în literatura de

specialitate și este necesară estimarea lor, de cele mai multe ori ca din punct de plecare într-un șir de măsurători experimentale ale $L_{ie}$ și $L_{se}$ (evitând astfel eventuala distrugere a celulelor de explozie, la testarea unor amestecuri cu compoziție prea depărtată de limite).

*Metode de estimare a limitelor de explozie pentru combustibili puri în amestec cu aerul*

1. Cunoscând valoarea temperaturii de aprindere a unui combustibil în aer ("flash-point") măsurată în vase închise, limita inferioară de explozie a amestecului combusibil-aer la temperatură și presiune normală se poate estima cu relația [21]:

$$L_{ie}(vol\ \%) = \frac{p_f}{p_o} \cdot 100 \tag{12}$$

în care $p_f$ este presiunea de vapori a combustibilului cercetat, la temperatura de aprindere, iar $p_o$ este presiunea atmosferică la care se efectuează experimentul.

Ținând seama că testul de aprindere în vase închise nu oferă totdeauna valoarea celei mai scăzute temperaturi la care o substanță produce vapori inflamabili, în relația (12) trebuie introdus un factor de siguranță pentru evaluarea $L_{ie}$.

2. Limitele inferioară și superioară de explozie ale unui combustibil în aer se pot calcula în funcție de concentrația stoichiometrică $C_{st}$ a combustibilului în aer cu ajutorul relațiilor:

$$L_{ie} = 0{,}54\ C_{st} \tag{13}$$

$$L_{se} = 3{,}50\ C_{st} \tag{14}$$

Concentrația "stoichiometrică" a combustibilului cu formula $C_nH_mO_pN_qX_k$ în amestec cu aerul sau cu un alt oxidant este concentrația de combustibil pentru care carbonul este total transformat în $CO_2$, hidrogenul este total transformat în $H_2O$, halogenii $X$ sunt transformați în $HX$ iar azotul este transformat în $N_2$ (considerând că la temperatura de flacără, nici unul dintre produșii de ardere nu se disociază). Relația de calcul a concentrației stoichiometrice $C_{st}$ (vol %) este [21]:

$$C_{st} = \frac{100}{1 + 4{,}77\left[n + q + \frac{(m-k-2p)}{4}\right]} \tag{15}$$

Frecvent compușii saturați, conținând azot și halogen, au valori superioare ale $L_{ie}$ față de cele calculate cu relația (13). De asemenea, limitele superioare de explozie în aer ale anumitor compuși reactivi (ca de exemplu: compuși organici nesaturați, oxizi organici, eteri, amine) sunt mai mari decât valorile calculate cu relația (14).

Pentru compuși aparținând seriilor omoloage ale hidrocarburilor, alcoolilor, compușilor monocarbonici și acizilor monocarboxilici, relația (13) se folosește și sub forma:

$$L_{ie} = \frac{0{,}50}{1 + 4{,}76\upsilon} \tag{16}$$

unde $\upsilon$ reprezintă numărul de moli de oxigen necesar arderii complete a unui mol de combustibil [26].

*Metode de estimare a limitelor de explozie, pentru amestecuri ale unor combustibili cu un oxidant*

Limitele de explozie în aer, $L_e$, ale unui combustibil complex, format dintr-un amestec de combustibili puri, se estimează aditiv conform regulii lui Le Châtelier, cu relația [8, 21]:

$$L_e = \frac{100}{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{(L_e)_i}}$$

în care $C_i$ reprezintă concentrația componenților din combustibilul cercetat (vol %), iar $(L_e)_i$ reprezintă limitele de explozie în aer ale combustibililor puri individuali. Atât $L_e$ cât și $(L_e)_i$ se exprimă în procente volumice.

Regula Le Châtelier se aplică cu abateri mici la calculul limitei inferioare de explozie doar pentru amestecuri de combustibili ce aparțin aceleiași clase de derivați organici funcționali (în general, pentru reprezentanți ai unei serii omoloage de compuși hidrocarbonați) [9, 11, 27]. Pentru limitele superioare de

explozie sunt de aşteptat abateri consistente de la aditivitate, mai ales pentru compuşi combustibili cu structuri diferite [27, 28]. Un exemplu reprezentativ este dat în figura 5. Pentru astfel de sisteme, numai valorile măsurate experimental ale limitelor de explozie sunt demne de încredere.

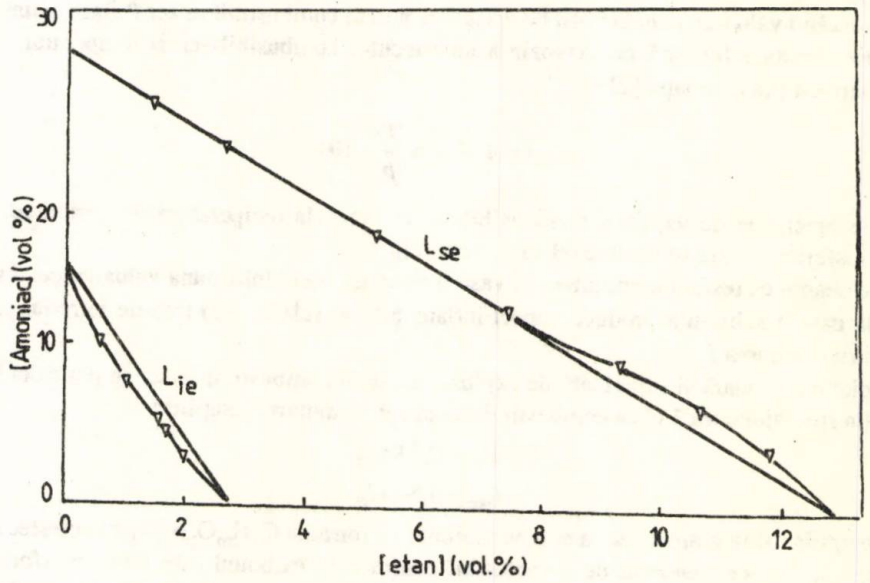



Fig. 5. Limitele de explozie (inferioară şi superioară) ale amestecurilor etan-amoniac-aer [27]: (——) valorile calculate conform regulii Le Châtelier; (— ▽ —) valorile măsurate experimental

*
* *

Interesul pentru caracterizarea explozivităţii amestecurilor gazoase omogene prin diferiţi parametri, dintre care limitele de explozie (de inflamabilitate) a determinat câteva colective de autori din România să abordeze acest domeniu. Astfel, culegeri de date referitoare la limitele de explozie ale unor amestecuri combustibil-oxidant mai frecvent întâlnite în practică şi preluate din lucrările de referinţă în domeniu, sunt publicate în câteva cărţi dedicate în special proiectării instalaţiilor în industria chimică şi petrochimică şi a dispozitivelor de siguranţă necesare acestor instalaţii [29-32].

Cercetări experimentale asupra explozivităţii amestecurilor gazoase omogene hidrocarbură-oxidant cuprinzând şi determinări ale limitelor de explozie pentru hidrocarburile $C_1$-$C_6$ în amestec, cu aerul sau oxigenul, în prezenţa a diferite adaosuri inerte, au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cinetică chimică din Institutul de Chimie fizică al Academiei Române şi al Catedrei de Chimie fizică a Facultăţii de Chimie din Universitatea Bucureşti şi au fost parţial publicate până în prezent [16-18, 29, 33, 34]. De asemenea, în cadrul INSEMEX - Petroşani a fost propusă o metodă standardizată pentru determinarea limitei inferioare de explozie a amestecurilor gazoase omogene combustibil-oxidant [35] şi au fost sistematic realizate măsurători ale parametrilor de explozivitate pentru amestecuri gazoase omogene şi pentru amestecuri eterogene, formate din prafuri combustibile, gaze combustibile şi aer.

## Bibliografie

1. LEWIS, B. şi von ELBE, G., Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press, New, York, Ed. a 2-a, 1962
2. van TIGGELEN, A., BĂLĂCEANU, J., BURGER, J., de SOETE, G., SAJUS, L., SALÉ, B şi van TIGGELEN, P., Oxidations et Combustions, Ed. Technip, I, Paris, 1968
3. COWARD. H., Encyclopedia of Chemical Technology, Eds. R. Kirk şi D. Othmer, Interscience Encycl. Inc., New, York, **5**, 1950, p. 961
4. RĂZUŞ, D., OANCEA, D., IONESCU, N.I. şi GOŞA, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, 1994, p. 1097
5. EGERTON, A., Proc. 4-th Symp. (Intern.) on Combustion 1952, Williams and Wilkins Co., 1953, p. 4
6. LINNETT, J. şi SIMPSON. C., Proc. 6-th Symp. (Intern.) on Combustion 1956, Butterworths Sci. Publ., 1957, p. 20
7. PENNER, S.S. şi MULLINS, B.P., Explosions, Detonations, Flammability and Ignition, Pergamon Press, Londra, 1959, p. 73

8. COWARD, H. și JONES, G., Limits of Flammability of Gases and Vapors, U.S. Bureau of Mines Bull. 1952, p. 503
9. ZABETAKIS, M., Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, U.S. Bureau of Mines Bull, 1965, p. 627
10. MARTINENGO, A. și WAGNER, H. Gg., Landolt-Bornstein-Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik und Technik, Ed. a 6-a, Springer Verlag. Berlin, **4**, 1972, Partea a 4-a, p. 368
11. REDEKER, T., Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Ed. F. von Bruchhausen, Ediția a 5-a, Springer Verlag, Berlin, p. 111
12. BERTHOLD, W., GIESBRECHT, H., LOFFLER, U., MAURER, B. și SCHLIEPHAKE, V., Safety through Testing. Safety Characteristics for Evaluating Fire and Explosion Hazards, publicație a BASF Aktiengesellschaft, I Ed., 1992
13. ZABETAKIS, M., LAMBIRIS, S. și SCOTT, G., Proc., 7-th Symp. (Intern.) on Combustion 1958, Butterworths Sci. Publ., London, 1959, p. 484
14. BURGESS, M. și WHEELER, R., J. Chem., Soc., **99**, 1911, p. 2013
15. Di PIAZZA, J., GERSTEIN, M. și WEAST, R., Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 2721
16. SCHUSTER, R.H., IONESCU, N.I., POPESCU, DOMNINA și OANCEA D., Rev. Roum. Chim., **24**, 1979, p. 531, și **26**, 1981, p. 927
17. OANCEA D., POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V., SCHUSTER, R.H. și IONESCU, N.I., Buletinul Inst. Politehnic București, Seria Chimie-Metalurgie, **42**, 1980, p. 41
18. IONESCU, N.I., OANCEA, D., POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V. și SCHUSTER, R.H., Zeit. Phys. Chem., Leipzig, **262**, 1981, p. 715
19. NABERT, K. și SCHON, G., Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe, Deutscher Eichverlag GmbH, Braunschweig, ed. a 2-a, 1990
20. EGERTON, A. și POWLING, J., Proc. Roy. Soc., Londra, **A 193**, 172 și 190, 1948
21. *** ASTM E 681. Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals, 1985
22. *** DIN 51649, Bestimmungen der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft, 1986
23. CONRAD, D., GREWER, T., HENTSCHEL, B și REDEKER, T., Development of a Standard Method for Flammability limits of Vapour-Air Mixtures, Proc. 7-th Intern. Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Taormina, 1992, The European Federation of Chemical Engrs., 1992, p. 79
24. LOVACHEV, L., Combust. Sci. Technol., **20**, 1979, p. 5
25. MACEK, A., Combust. Sci. Technol., **21**, 1979, p. 43
26. FUNK, F., Chem. Tech., 1974, p. 779
27. ALFERT, F. și SCHECKER, H., Berichte Intern. Colloquium Verhütung, Arbeitsunfallen, Berufskrankh. Chem. Ind., **9**, 1984, p. 389
28. OANCEA, D., RĂZUȘ, DOMNINA și IONESCU, N.I., Rev. Chim. (București), **44**, 1993, p. 101
29. *** Reactii violente cu explozii, detonări și incendii spontane, colecția "Protecția muncii în laboratoarele chimice", ICECHIM, CCSAEM, **1** și **2**, 1980
30. CÂRLOGANU, C., Combustii rapide în gaze și pulberi, Ed. Tehnică, București, 1986
31. PAVEL, A., VOICU, I., COLUMBEANU, I. și RIZEA, I., Protecția antiexplozivă a instalațiilor tehnologice, Ed. tehnică, **I**, 1989
32. GEANĂ, M., VAIS, ANCA, IONESCU, P. și IVĂNUȘ, G., Proprietățile fizice ale fluidelor. Metode de calcul, Ed. tehnică București, 1993
33. GOȘA, V., SCHESTER, R., IONESCU, N.I., OANCEA, D. și POPESCU, D., Rev. Chim. (București), **32**, 1981, p. 1103
34. IONESCU, N.I., POPESCU, D., GOȘA, V și OANCEA, D., Rev. Chim. (București), **33**, 1982, p. 1021
35. BARDOCZ, V., Brevet RO nr. 76907, 1982

Intrat în redacție: 1 II 1996

LAMBRACHE PAPAHAGI
RADU AVRAM
IOAN CĂLINESCU

# Influența catalizatorilor polimetalici asupra calității acizilor grași sintetici rezultați la oxidarea *n*-alcanilor

C.Z.: 665.122:541.128

*The polymetallic catalysts effect in increasing the n-dodecane liquid - phase oxidation process selectivity was studied. It was found that, by introducing a third component - e.g. Co - in the usual Mn+K catalyst, the ester index decreases by approximately 2 times, while the hydroxyl and carbonyl indexes decrease 4-5 times as compared to the bicomponent catalyst. Therefore it contributes to improve the synthetic fatty acids quality by decreasing the polyfunctional, hydroacid and cetoacid derivatives content.*

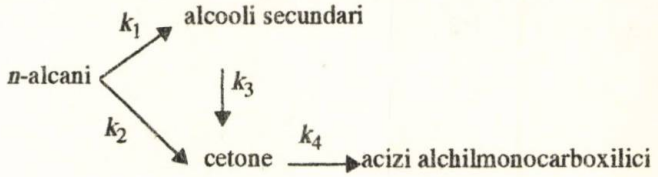
Acizii grași sintetici se obțin, de regulă, prin oxidarea *n*-alcanilor în prezența catalizatorilor de Mn+K. În ultimele decenii, tehnologia acestui proces nu a suferit modificări însemnate. În schimb, cerințele privind calitatea acizilor și selectivitatea procesului au crescut foarte mult. Acest fapt este explicabil întrucât aproximativ 70% din prețul de cost al acizilor grași sintetici îl reprezintă costul materiei prime.

Calitatea scăzută a acizilor grași sintetici se datorează conținutului ridicat de acizi polifuncționali (hidroxiacizi, cetoacizi etc.).

Procesul de oxidare al *n*-alcanilor în fază lichidă este neselectiv. O cale de mărire a selectivității utilizării hidrocarburilor o constituie optimizarea compoziției catalizatorilor și studiul influenței acestora asupra stadiilor de oxidare.

Din mecanismul general acceptat de oxidare a *n*-alcanilor rezultă că alcoolii secundari și cetonele se oxidează mai ușor decât *n*-alcanii inițiali.

Folosindu-se de modelul cinetic:




Pritzkov și colaboratorii stabilesc că alcoolii se oxidează cu o viteză de aproximativ 3 ori mai mare decât *n*-alcanii, în timp ce viteza de oxidare a cetonelor este cu puțin mai mare decât a *n*-alcanilor.

**Partea experimentală**

Oxidarea *n*-alcanilor s-a realizat într-o instalație de laborator, din sticlă. Reactorul de oxidare este tip coloană cu barbotare, capacitatea 100 ml de hidrocarbură, încălzit electric și prevăzut cu un sistem automat de menținere a temperaturii constante cu o precizie de ±1°C.

Drept agent de oxidare s-a folosit aerul. Transferul de masă intens între faza lichidă și gazoasă a fost realizat prin barbotarea aerului în hidrocarbură printr-o placă poroasă $G_3$. S-au utilizat debite ale agentului de oxidare de 20, 30 și 40 l/h, la temperatura de 110 și 120°C, în prezența unor diverși

Prof. dr. chim. LAMBRACHE PAPAHAGI, prof. dr. ing. RADU AVRAM și ing. IOAN CĂLINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

catalizatori.

*Hidrocarbura.* Din literatură [3] se ştie că viteza de oxidare creşte cu creşterea lungimii catenei de *n*-alcani. Există o dependenţă lineară între viteza relativă de oxidare şi numărul de atomi de carbon din *n*-alcan. Pentru a asigura o bună reproductibilitate a rezultatelor drept materie primă s-a folosit dodecan pur (98%).

*Catalizatorii.* Pentru mărirea selectivităţii, procesul de oxidare s-a realizat în prezenţa catalizatorilor, săruri ale elementelor cu valenţă variabilă şi constantă. S-au folosit catalizatori monometalici (laurat de Mn şi Co), bimetalici (Mn + Co şi Mn + Cr) şi trimetalici (Mn+Co+K şi Mn+Cr+K).

Analiza produşilor de reacţie s-a realizat chimic, prin metode cunoscute pentru indicii: de aciditate (IA), de saponificare (*IS*), de hidroxil (*I*-OH) şi de carbonil (*I*-CO) precum şi prin spectroscopie în infraroşu (IR).

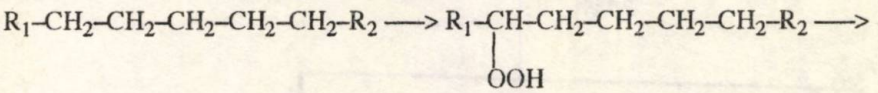
În lucrare se urmăreşte găsirea unei compoziţii catalitice optime care să permită obţinerea acizilor alchilmonocarboxilici cu conţinut minim de derivaţi polifuncţionali.

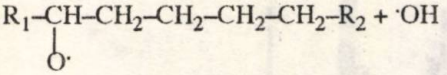
Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 1, 2 şi 3.

**Discuţii**

Analizând rezultatele din figura 1 şi 2 se constată că în cazul tuturor catalizatorilor, cu excepţia catalizatorilor Mn+Co+K, indicele de ester este relativ mare deşi oxidările s-au realizat la conversii mici (3-5%). Aceşti esteri nu se pot obţine prin esterificarea acizilor alchilcarboxilici cu alcooli secundari deoarece viteza de esterificare, în condiţiile oxidării alcanilor, este foarte mică. Indicele de ester, în acest caz, nu poate fi explicat decât prin formarea γ-lactonelor confirmând mecanismul propus de Potatueva [4].

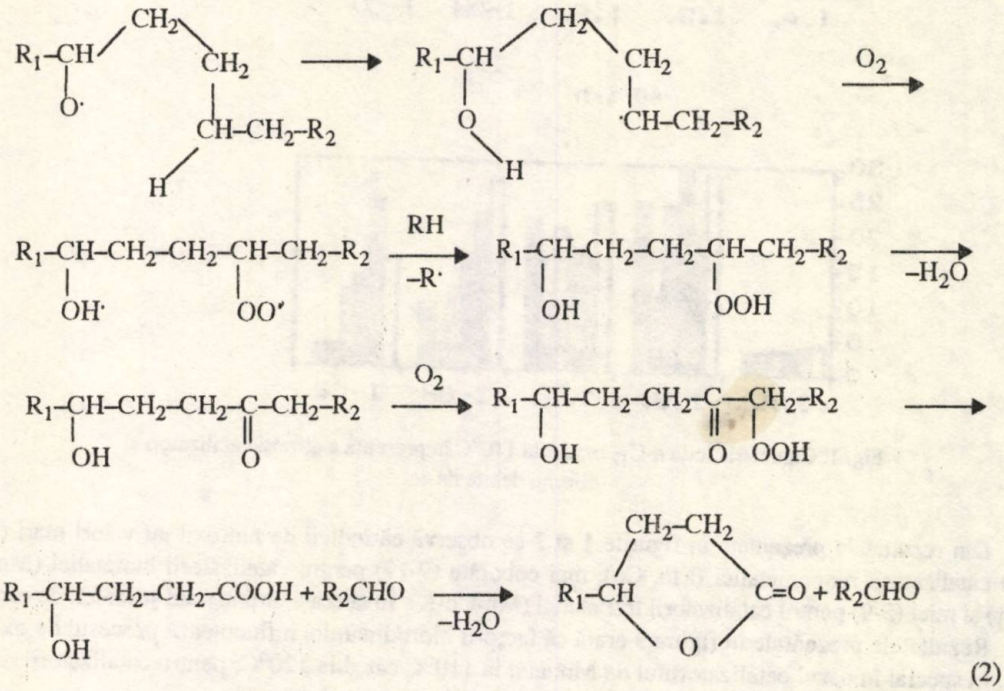
Conform acestui mecanism, reacţiile principale care duc la formarea de lactone sunt:





(1)

Radicalul alcoxi astfel format extrage un atom de hidrogen intramolecular din poziţia 4 sau 5, cu formarea unui nou radical ce continuă procesul de oxidare.:



(2)

Această propunere este susținută de rezultatele analizei spectrelor IR. În spectrul IR al *n*-dodecanului oxidat s-au observat benzi de absorbție la 1700-1705 $cm^{-1}$, 1170 $cm^{-1}$ și 1770 $cm^{-1}$. Banda de la 1700-1705 $cm^{-1}$, foarte puternică, se datorează grupării -COOH, formată în urma oxidării. Banda de la 1770 $cm^{-1}$ poate fi atribuită cu mare probabilitate unei γ-lactone. Banda de 1170 $cm^{-1}$ poate fi atribuită legăturii $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH\langle$ din lactonă care, în literatură, este indicată la aproximativ 1200 $cm^{-1}$.

Rezultă că indicii mari de ester sunt datorați esterilor intramoleculari de tip lactonic.

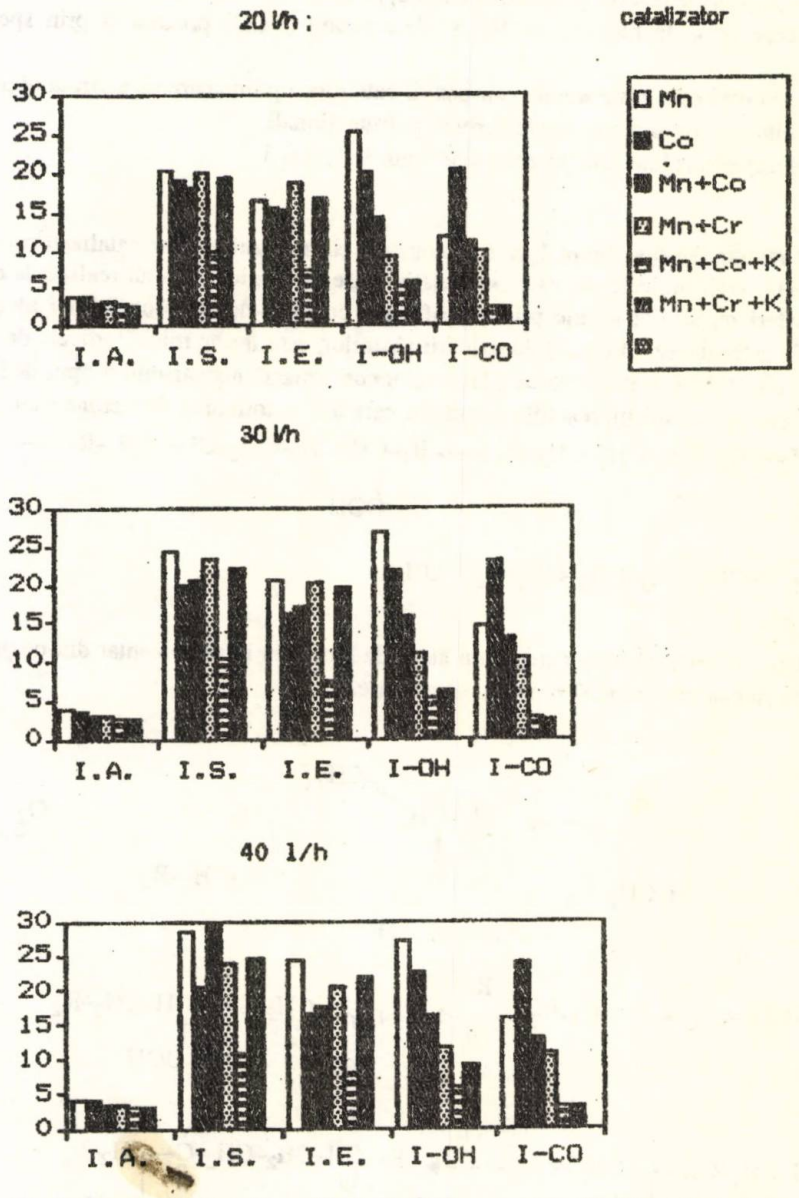



Fig. 1. Caracteristicile *n*-$C_{12}$ oxidat la 110°C în prezența a diferiți catalizatori și diferite debite de aer

Din rezultatele prezentate în figurile 1 și 2 se observă că indicii de hidroxil au valori mari (20-35) pentru catalizatorii monometalici (Mn, Co), mai coborâte (9-19) pentru catalizatorii bimetalici (Mn-Co și Mn-Cr) și mici (5-9) pentru catalizatorii trimetalici (Mn-Co-K). În aceeași ordine scad și indicii de carbonil.

Rezultatele prezentate în figura 3 arată că factorii hidrodinamici influențează procesul de oxidare a *n*-$C_{12}$, în special în cazul catalizatorului de Mn, atât la 110°C cât și la 120°C; pentru catalizatorii de Co și Co + Mn influența scade și practic dispare pentru sistemele care conțin potasiu.

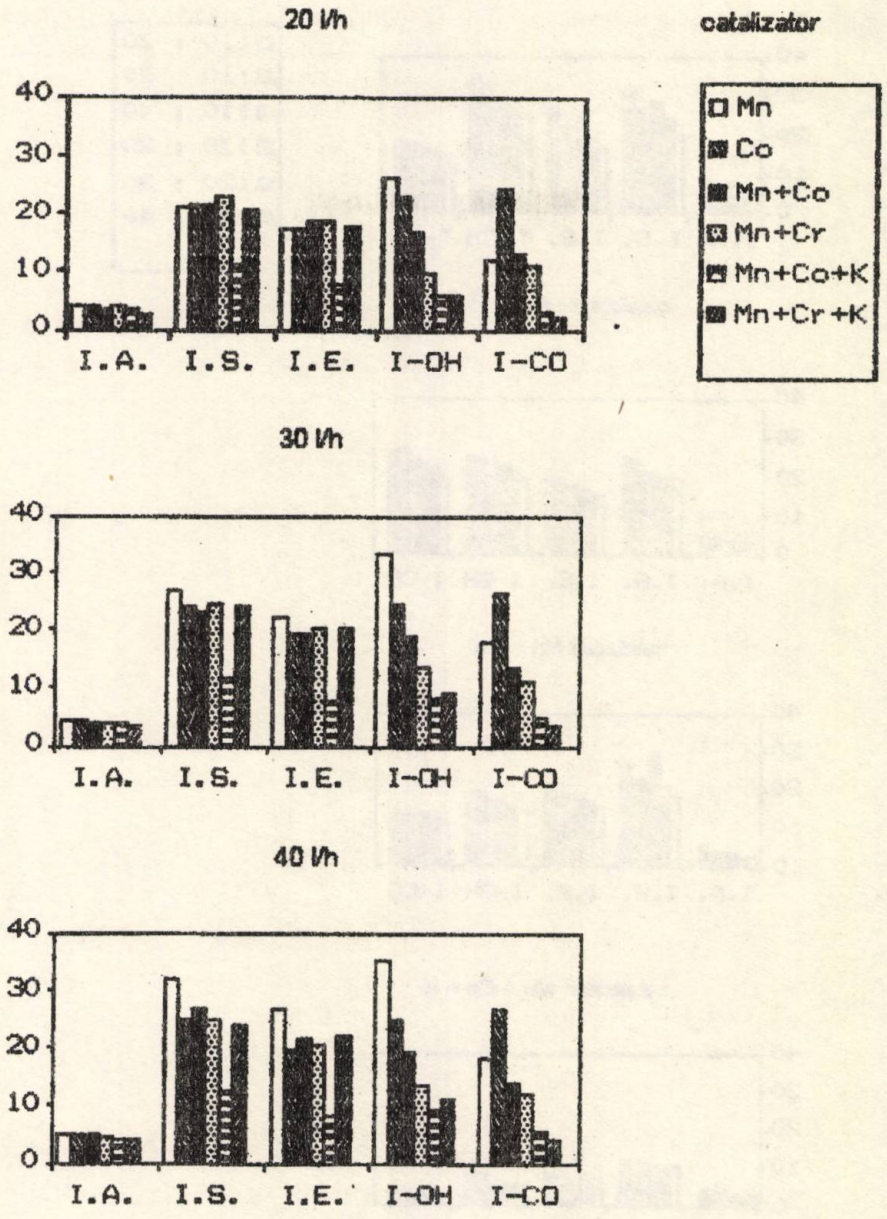



Fig. 2. Caracteristicile $n$-$C_{12}$ oxidat la 120°C în prezența a diferiți catalizatori și diferite debite de aer

Din cele arătate mai sus rezultă că acumularea diferită a compușilor hidroxilici și a celor carbonilici este determinată de natura sistemului catalitic.

Astfel, cantitatea cea mai mare de alcooli se obține în cazul folosirii drept catalizator a lauratului de Mn ($I$.OH = 25-35), iar compușii carbonilici se formează în proporție mai mare în prezența lauratului de Co ($I$.CO=20-26).

Se constată, de asemenea, că adaosul de metale cu valență constantă (K, Na) la metalele cu valență variabilă (Mn-Co și Mn-Cr) are o influență benefică asupra calității produselor, micșorând sensibil indicii de hidroxil și de carbonil.

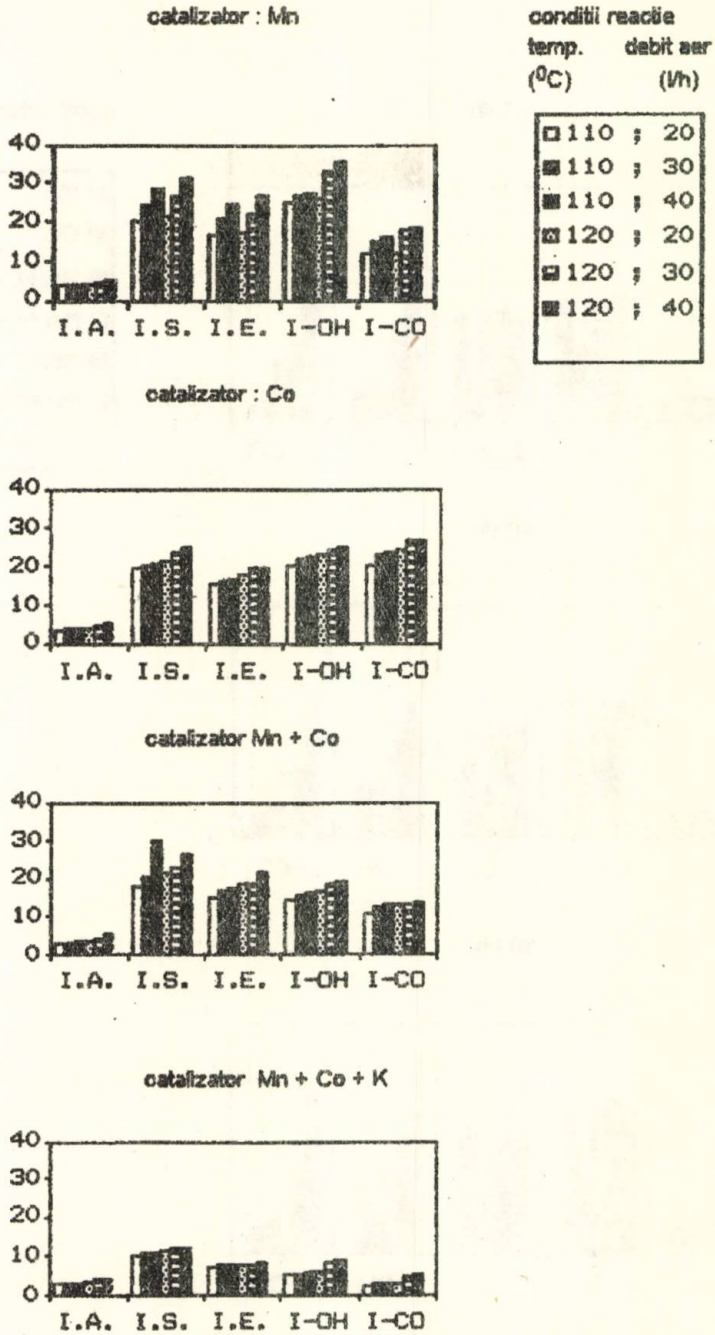



Fig. 3. Influența debitului de aer asupra caracteristicilor *n*-$C_{12}$ oxidat la 110°C și 120°C pentru diferiți catalizatori

## Concluzii

În urma studiului influenței catalizatorilor polimetalici în mărirea selectivității procesului de oxidare a *n*-dodecanului în fază lichidă, se pot desprinde concluziile:

a. Compoziția amestecului de reacție este determinată de natura sistemului catalitic utilizat.

b. Prezența sărurilor de potasiu în amestecul catalitic duce la scăderea acumulării de alcooli și compuși carbonilici, influențând pozitiv asupra calității acizilor.

## Bibliografie

1. ENGELMANN, E., JUST, G., PRITZKOW, W., RUDOLF, M., SPINDLER, G., TIEN, T.D., VORCKEL, V. și WITTEKIND, V., Journal für praktische Chemie, **328**, nr. 4, 1986, p. 484
2. AVRAM, R., CĂLINESCU, I., PAPAHAGI, L și TRIFAN, M., Buletinul Institutului Politehnic București, seria Chimie-Metalurgie, **LII**, nr. 3-4, 1990, p. 35
3. JUST, G., PRITZKOW, W., RUDOLF, M., TIEN, T.D. și VORCKEL, V., Journal für praktische Chemie, **328**, nr. 4, p. 469
4. POTATUEV, A.A., DENIKINA, N.I. și MOSKVINA, G.I., Neftehimia, nr. 11, 1971, p. 391

Intrat în redacție: 29 III 1994

NICOLAE IUTEŞ - PETRESCU
TEODORA IUTEŞ - PETRESCU

# Comportamentul reologic al reziduului petrolier de la cracarea termică în câmp hidrodinamic şi electric

C.Z.: 665.521.7

*This paper deals with the action of the hydrodynamic and electric field over the non Newtonian fluid containing various types of molecules. The work presents the mode of determining the average dipole moment for the molecules of the petroleum residue from thermal cracking, by measurements on viscosity in the electric field which changes the potential barrier of the flow.*

Reziduul petrolier de la cracarea termică (RCT) conţine diferite hidrocarburi: saturate, aromatice, răşini şi asfaltene, care formează asociaţii moleculare de molecule polare sau nepolare. Câmpul electric intens determină orientarea moleculelor polare şi a grupurilor de molecule polare spre direcţia liniilor de câmp electric fapt evidenţiat printr-un salt al viscozităţii fluidului în curgerea laminară prin forfecare.

**Partea experimentală**

Reziduul petrolier RCT este supus forfecării între rotorul şi statorul celulei de măsurare realizată în ICERP SA, care reprezintă armăturile unui condensator electric cilindric [1].

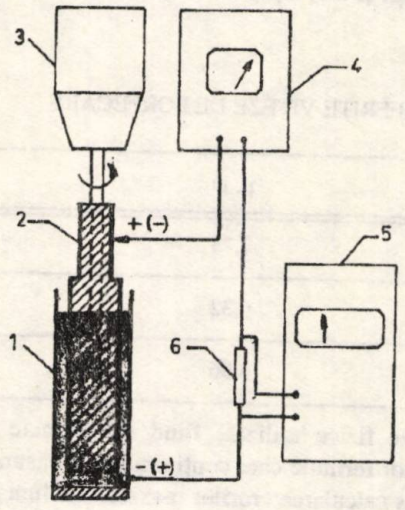



Fig. 1. Montaj pentru studiul comportării reologice a fluidului în câmp electric şi hidrodinamic.
*1* - stator; *2* - rotor; *3* - viscozimetru rotaţional RV; *4* - sursă de tensiune; *5* - milivoltmetru înregistrator; *6* - rezistenţă de sarcină.

izolator, fluid

Viscozitatea sau tensiunea de forfecare la diferite viteze de forfecare, la diferite intensităţi ale câmpului electric şi la diferite temperaturi sunt măsurate cu ajutorul viscozimetrului rotaţional Rheotest tip RV căruia i se anexează celula de măsurare în care se realizează gradientul mediu de viteză:

$$\dot{\Upsilon} = dv/dr = \Omega R_1^2 (R_2^2/r^2 - 1) / (R_2^2 - R_1^2) \qquad (1)$$

unde $\Omega$, $R_1$ şi $R_2$ sunt viteza unghiulară a rotorului, raza rotorului şi respectiv raza statorului, care satisfac condiţia $R_1 < r < R_2$ [1]. Câmpul electric transversal liniilor de curent de curgere este realizat între rotor şi stator având valoarea medie:

$$E = 833{,}866 \cdot U \qquad (2)$$

în care $U$ este tensiunea electrică aplicată celulei de măsurare (1-3] (fig. 1.). Au fost utilizate intensităţi ale câmpului electric de 220,14 kV/m, 441,115 kV/m, 645,412 kV/m, 775,495 kV/m şi 1000,639 kV/m.

Fiz. NICOLAE IUTEŞ - PETRESCU Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. Ploieşti;
Fiz. TEODORA IUTEŞ - PETRESCU, Liceul Nichita Stănescu, Ploieşti

**Rezultate şi discuţii**

Acţiunea îndelungată a câmpului hidrodinamic asupra reziduului tixotrop duce la apariţia structurii de echilibru datorită destructurărilor reversibile şi orientării componentelor de curgere când viscozitatea este constantă:

$$\frac{d\eta}{dt} = 0 \tag{3}$$

Câmpul electric transversal liniilor de curent de curgere transmite moleculelor polare sau grupurilor polare energia potenţială $\vec{\mu}\vec{E}$, care determină modificarea barierei de potenţial al curgerii în ambele sensuri. Momentul mediu de dipol al amestecului de dipoli este scris:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum n_i \cdot \bar{\mu}_i}{\sum n_i} \tag{4}$$

unde $\mu_i$ poate fi nul sau nenul. Energia potenţială $\vec{\mu}\vec{E}$ scrisă cu ajutorul proiecţiei momentului de dipol pe direcţia intensităţii câmpului electric $m$ duce la expresia viscozităţii:

$$\eta_{iE} = A \exp(B/kT + mE_i/kT) \tag{5}$$

Proiecţia $\overline{m}$ fiind dependentă de intensitatea câmpului electric şi de funcţia Langevin [4-6].

$$\overline{m}/\overline{\mu} = L(\overline{\mu}E/kT) \tag{6}$$

rezultă în prima aproximaţie:

$$m_i = \bar{\mu}^2 E_i/3kT \tag{7}$$

iar după logaritmarea relaţiei (5) şi utilizarea relaţiei (7) se obţine:

$$\bar{\mu} = kT\sqrt{3(ln\eta_{iE} - ln\eta_{jE}) / (E_i^2 - E_j^2)} \qquad i \neq j \tag{8}$$

care permite determinarea momentului mediu de dipol în funcţie de viteza de forfecare evidenţiind destructurarea probei la viteze de forfecare mai mari (tabelul 1 şi fig. 2). Efectul creşterii agitaţiei termice care se opune orientării este compensat de micşorarea viscozităţii şi de creşterea coeficientului de difuzie rotativă a componentelor de curgere.

**Tabelul 1**

VALORI ALE MOMENTULUI MEDIU DE DIPOL LA DIFERITE VITEZE DE FORFECARE

| $\dot{\gamma}$, $s^{-1}$ | $\mu$, D |
|---|---|
| 27 | 7,75 |
| 81 | 6,32 |
| 243 | 4,96 |

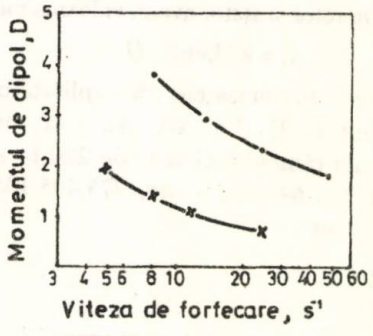



Fig. 2. Dependenţa momentului de dipol de viteza de forfecare şi temperatură.
* * * * T = 298 K; ····· T = 311 K

Mărimile fizice utilizate fiind determinate prin intermediul unor formule care conţin mărimi măsurabile direct au impus calcularea erorilor maxime ale funcţiilor de definiţie: $\varepsilon_\eta = 3{,}36\%$, $\varepsilon_E = 3{,}86\%$, $E_\mu = 8{,}44\%$.

## Concluzii

Câmpul electric transversal determină destructurarea mai puternică a fluidului tixotrop.

Determinarea momentului mediu de dipol al componentelor de curgere anizotrope şi anizodimensionale este posibilă în momentul stabilirii structurii de echilibru la curgere, utilizând ipoteza modificării energiei de activare a curgerii fluidului prin câmp electric transversal.

Metoda permite evidenţierea efectului naturii fluidului, a concentraţiei, a temperaturii şi a solicitării asupra fluidului în curgere.

## Bibliografie


1. IUTEŞ - PETRESCU, N., PLATON, A. şi IUTEŞ - PETRESCU, T., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 5, 1996, p. 487
2. IUTEŞ - PETRESCU, N., PLATON, A. şi IUTEŞ - PETRESCU, T., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 4, 1996, p. 343
3. BARCA - GĂLĂŢEANU, D., ŢIŢEICA, R., NAUMESCU, M. şi ŞEPTILICI, R., Fizica, Bucureşti, 1971
4. LANGEVIN, P., J. Phys., nr. 8, 1905, p. 678; Ann-Chim. et Phys.,nr. 8, 1915, p. 70, din MURGULESCU, I.G., SAHINI, V. EM., Introducere în chimia fizică, Ed. Academiei RSR, 1978, I, partea 2
5. TZVETKOV, V. N., ESKIN, E.V. şi FRENKEL, C. IA., Structura macromolecul v rastvorah, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1964
6. CONRAD, H., SPRECHER, A.F., CHOI, Y. şi CHEM, Y., J. Rheol, **35**, nr. 7, 1991, p. 1393
7. MURGULESCU, I.G. şi SEGAL, E., Introducere în chimia fizică, Ed.Academiei. RSR, Bucureşti, 1979, **II**, partea 1


Intrat în redacţie: 25 V 1994

# Recenzie

TIM A. OSSWALD şi GEORG MENGES: **Materials Science of Polymers for Engineers (Ştiinţa materialelor polimerice pentru ingineri)**. Ed. Hanser, München, Viena, New York, Cincinnati. 1995, p. 475

Cartea este o traducere din germană a lucrării lui G.Menges, *Werkstoffkunde Kunststoffe* (Cunoştinţe despre materiile prime pentru materialele plastice) apărută, în aceeaşi editură, în 1989 şi a notelor din cursul despre ştiinţa materialelor polimerice predat la Universitatea Tehnică din Aachen, Germania şi la Universitatea Wisconsin - Madison, SUA. Lucrarea este structurată în trei părţi distincte, divizate în 13 capitole. Prima parte a lucrării cuprinde trei capitole, în care sunt redate unele noţiuni de bază. Astfel, în primul capitol sunt indicate unele date istorice în legătură cu polimerii şi proprietăţile generale ale acestora. În capitolul al doilea, Structura polimerilor, sunt prezentate unele noţiuni care se referă la structura moleculară, legăturile moleculare şi atracţia intermoleculară, greutatea moleculară, conformaţia şi configuraţia moleculelor de polimeri, aranjamentul moleculelor de polimer, amestecuri de copolimeri şi polimeri, comportarea viscoelastică a polimerilor. În capitolul al treilea sunt descrise proprietăţile termice ale polimerilor şi tehnicile de măsurare. Partea a doua a lucrării este divizată în patru capitole şi are ca subiect influenţa exercitată de proprietăţile polimerilor asupra prelucrării . În capitolul al patrulea, reologia topiturilor de polimer, după o introducere în subiect, sunt prezentate noţiuni despre modelele de curgere viscoelastică, reometria şi tensiunea superficială. Malaxarea amestecurilor de polimeri, soluţii şi aditivi constituie tema celui de-al cincilea capitol, care cuprinde subcapitolele referitoare la malaxare, malaxare distributivă, procese de malaxare, plasticizare şi aditivii pentru polimeri. Tematica capitolului al şaselea are ca subiect dezvoltarea anisotropiei în timpul prelucrării. Capitolul al şaptelea cuprinde subcapitolele: solidificarea materialelor termoplastice, solidificarea răşinilor termorigide, presiunile reziduale şi de încovoiere ale polimerilor şi anticiparea acestora. În partea a treia a lucrării, cea mai extinsă, se dau noţiuni despre proprietăţile proiectului, întinse pe parcursul a şase capitole. În capitolul al optulea sunt prezentate date despre comportările mecanice ale polimerilor referitoare la solicitări şi eforturi, testele de tracţiune pe termen scurt şi lung, testele mecano-dinamice, comportarea viscoelastică a polimerilor, efectele structurii şi ale compoziţiei asupra proprietăţilor mecanice, comportarea mecanică a polimerilor cu umplutură şi materiale de armare şi stabilitatea rezistenţei la încălzire. În capitolul al nouălea sunt enumerate avariile şi pagubele ce se pot produce în cursul prelucrării polimerilor, cum ar fi mecanismele de rupere, rezistenţa pe termen scurt la tracţiune, ruperea la dilatare, oboseala şi uzura, efectele asupra mediului din cauza rebutării, degradarea chimică şi termică a polimerilor. Proprietăţile electrice ale polimerilor constituie conţinutul celui de-al zecelea capitol. Sunt redate noţiuni despre concepţiile dielectrice, conductivitatea electrică, aplicaţii şi proprietăţile magnetice. Capitolul al unsprezecelea cuprinde noţiuni despre proprietăţile optice ale polimerilor şi se descriu succesiv: indicii de refracţie, fotoelectricitatea şi birefregenţa, transparenţa, reflecţia, absorbţia şi transmitanţa, strălucirea, spectroscopia în infraroşu, încălzirea cu radiaţii infraroşii. Proprietăţile de permeabilitate ale polimerilor formează structura capitolului al doisprezecelea cu subcapitolele: sorbţia, difuzia şi penetraţia, măsurători de sorbţie, difuzia şi permeaţia, coroziunea polimerilor şi cracarea, difuzia moleculelor de polimeri şi self-difuzia. Cel mai scurt subcapitol, al treisprezecelea, are ca temă reflecţia şi absorbţia sunetului. La sfârşitul fiecărui subcapitol se indică bibliografia, unde, în unele cazuri, sunt citate lucrări de ultimă oră (până la jumătatea anului 1995). Un apendice, la sfârşitul lucrării, conţine ecuaţiile de energie, de continuitate, de mişcare şi un ghid cu proprietăţile fizice ale materialelor plastice. Un index de subiecte şi de autori facilitează studierea lucrării. Lucrarea este indicată pentru a servi ca bază pentru studenţii din învăţământul tehnic de specialitate, cât şi pentru inginerii practicanţi. De altfel, cartea a şi fost întocmită la un nivel intermediar pentru studenţi şi ca o introducere în ştiinţa materialelor polimerice pentru ingineri.

C.-A. Cociaşu

TUDOR LUPAȘCU
ION DRANCA
LARISA MONAHOVA
MARGARETA NICOLAU
MARIA TEODORESCU

# Studiu asupra metodelor termice și chimice de regenerare a cărbunilor activi

C.Z.: 661.183.2

*The paper presents the research results on the regeneration of the active carbons prepared by thermal- and physico-chemical methods from fruit kernels. The active coal wasted during the chloro- and nitro-substituted anilines adsorption process was studied by thermoanalytical methods, establishing the temperature range which must be reached in order to recover the adsorbing capacity. The thermal regeneration assures the quantitative recovery of the initial adsorbing capacity, while the solvent regeneration (i.e. ethyl alcohol and acetone) results in having the adsorption capacity.*

Datorită creșterii considerabile a necesităților de cărbune activ, care are un domeniu larg de utilizare, punerea la punct a unor metode eficiente de regenerare este extrem de actuală.

Este cunoscut faptul că, practic, toate substanțele organice adsorbite sunt supuse destrucției termice, în cazul încălzirii lor până la o temperatură de 700-1000°C. Având în vedere dependența de compoziția chimică a substanțelor adsorbite, și în funcție de atmosfera în care are loc încălzirea cărbunilor activi saturați cu poluanți organici, se produce fie desorbția (cu sau fără descompunere) unor substanțe organice cu temperaturi joase de fierbere, fie formarea unor produse finale de oxidare termică: oxid și bioxid de carbon, vapori de apă, oxizi de azot etc. Temperatura la care începe destrucția termică a substanțelor adsorbite depinde de structura lor chimică [1].

Analiza datelor din literatura de specialitate demonstrează faptul că, la studierea în diferite scopuri a C.A., sunt folosite metodele termoanalitice. Se pot remarca lucrările unor autori [2, 3], care prin metoda *TG* au determinat umiditatea, conținutul de substanțe volatile și conținutul de reziduu. Autorii studiului [4] au folosit metodele termoplastice la investigațiile privind sistemele cărbune activ - elastomer. În lucrarea [6] sunt prezentate date privind utilizarea metodelor *TG, DTG, DTA* la studierea proceselor de desorbție. Totodată, conform datelor din literatură se poate afirma că metodele termice de regenerare sunt preferabile din mai multe puncte de vedere, ceea ce demonstrează larga lor răspândire în lume [1].

Scopul acestui studiu este de a obține (pe baza cercetărilor experimentale) informații referitoare la condițiile tehnologice necesare regenerării termice a C.A., care ar avea loc la temperaturi relativ joase.

## Partea experimentală

Au fost studiate proprietățile termice ale substanțelor adsorbat: *o*-nitroanilina (ONA), *p*-nitroanilina (PNA), *p*-cloranilina (PCA) și a cărbunelui activ obținut din materie primă vegetală: coaja de sâmbure de piersică. Au fost, de asemenea, studiate proprietățile termice ale mostrelor de C.A. saturat cu *o*-nitroanilina, *p*-nitroanilina și *p*-cloranilina.

Condițiile de investigare a parametrilor termici au fost următoarele: cantitatea de probă (*m*) 100 mg, sensibilitatea *TG* = 10 mg, sensibilitatea *DTA* = 1/3, *DTG* = 1/5; viteza de creștere a temperaturii 5°/min, intervalul de temperatură 20-1000°C. Au fost utilizate creuzete confecționate din Pt. În calitate de substanță-etalon s-a folosit $Al_2O_3$, atmosfera - aer. Curbele *TG, DTG, DTA* ale proceselor de descompunere a derivaților anilinei sunt prezentate în figura 1, iar rezultatele analizei termice a cărbunelui activ din sâmbure de piersică și a cărbunelui activ saturat cu derivați ai anilinei sunt prezentate pe figura 2 și tabelul 1.

Dr.chim. TUDOR LUPAȘCU,dr.chim. ION DRANCA și chim. LARISA MONAHOVA, Academia Republicii Moldova, Institutul de Chimie, Chișinău; chim. MARGARETA NICOLAU și ing. MARIA TEODORESCU, Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale, București

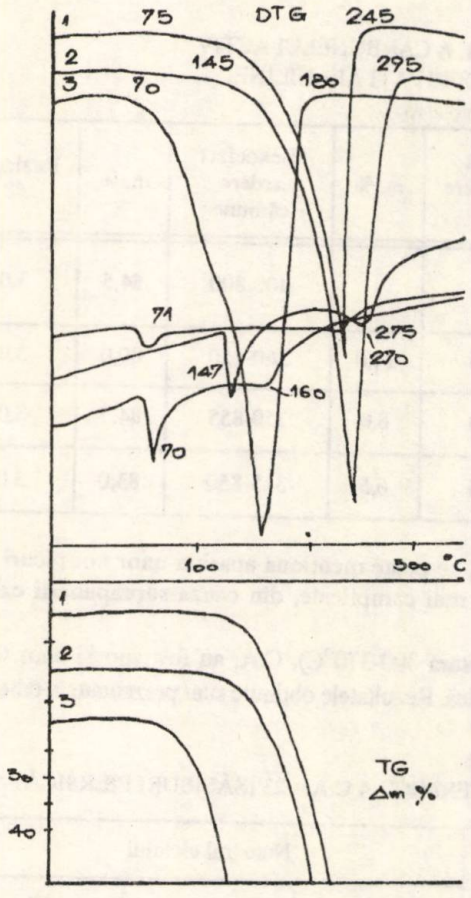



Fig. 1. Analiza termogravimetrică a compușilor studiați în calitate de sorbiți: 1-ONA; 2-PNA; 3-OCA

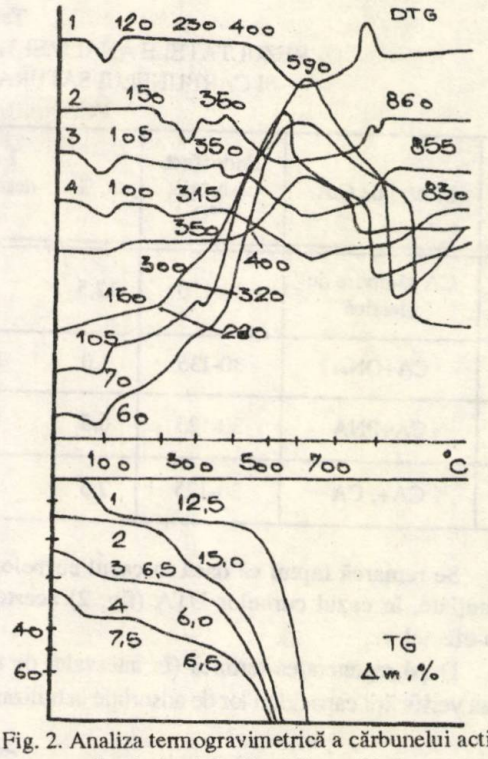



Fig. 2. Analiza termogravimetrică a cărbunelui activ preparat din sâmburi de piersică pur (1) și saturat cu ONA (2), cu PNA (3) și OCA (4).

In prealabil, mostra de cărbune activ obținută din sâmburi de piersică CAP-23, fracțiunea 0,25 mm, a fost agitată în soluții separate de *o*-, *p*-nitroanilina și *p*-cloranilina până la saturație (6 h), apoi C.A. se separă din soluție prin centrifugare. Mostrele de cărbune au fost supuse uscării la temperatura de 110°C, apoi regenerării într-o sobă electrică la temperatura de 300-370°C, în funcție de natura substanței adsorbite. Durata procesului de regenerare a fost de 1,5 h. C.A. regenerat a fost supus din nou adsorbției derivaților anilinei, repetându-se toate operațiile menționate. În total au fost efectuate 3 cicluri. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

În cazul regenerării chimice în calitate de regeneranți chimici au fost folosiți alcoolul etilic și acetona. Mostra de cărbune saturat cu *o*-nitroanilină (valoarea adsorbției constituie 2,96% mmol/g) a fost divizată în 2 părți egale. Regenerarea s-a realizat în sistem batch, la un timp de contact de 6 h (în cazul ambilor solvenți) după care cărbunele activ se separă prin centrifugare și se usucă la temperatura de 110°C. Cărbunele activ regenerat a fost din nou supus adsorbției *o*-nitroanilinei până la saturație apoi regenerării, efectuându-se 3 cicluri. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

**Rezultate și discuții**

În urma efectuării analizei termice a adsorbanților (*o*-nitroanilina, *p*-nitroanilina, *p*-cloranilina) au fost determinate temperaturi de topire și intervalele de temperatură în care au loc procesele de evaporare termică (fig. 1). Analiza derivatogramei cărbunelui activ obținut din coaja de sâmbure de piersici demonstrează prezența unui endoefect la 30-120°C, care este un proces de eliminare (desorbție) a apei de adsorbție, iar cel de-al doilea este un efect termic de tip exo- în regiunea 400-800°C, și se datorează arderii cărbunelui activ (fig. 2, tabelul 1).

Analiza comparativă a datelor reprezentate în tabelul 1 și figura 2 (curbele TG, DTG, DTA) demonstrează apariția unor noi efecte termice pe derivatogramele 2, 3, 4, comparativ cu curbele termoanalitice de pe derivatograma 1 (a C.A. curat). Totodată, se observă o deplasare a temperaturilor de desorbție a derivaților anilinei în sensul de creștere, comparativ cu evaporarea termică a derivaților anilinei în stare pură, ceea ce poate fi explicat prin necesitatea învingerii energiei de adsorbție, energie care se adaugă celei necesare simplei evaporări fizice a compusului.

**Tabelul 1**

REZULTATELE ANALIZEI TERMICE A CARBUNELUI ACTIV ŞI CĂRBUNELUI SATURAT CU DERIVAŢI AI ANILINEI

| Nr. crt. | Mostra de C.A. | Endoefect desorbţie, T°C | m, % | I-exoefect descompunere aniline | m, % | II-exoefect ardere cărbune | m, % | Reziduu, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | CA sâmbure de piersică | 30-120 | 12,5 | - | - | 400-800 | 84,5 | 3,0 |
| 2. | CA+ONA | 30-135 | 3,0 | 135-360 | 14,0 | 360-820 | 80,0 | 3,0 |
| 3. | CA+PNA | 30-125 | 6,5 | 165-350 | 6,0 | 350-855 | 84,5 | 3,0 |
| 4. | CA+PCA | 30-125 | 7,5 | 125-315 | 6,5 | 315-850 | 83,0 | 3,0 |

Se remarcă faptul că dacă în cazul curbelor DTG, se poate menţiona apariţia unor noi picuri bine evidenţiate, în cazul curbelor DTA (fig. 2) acestea sunt mai complicate, din cauza suprapunerii exo- şi endo-efectelor.

După regenerarea termică (în intervalul de temperatură 300-370°C), C.A. au fost supuşi unor testări asupra verificării capacităţii lor de adsorbţie la utilizarea ciclică. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

REZULTATELE CERCETĂRILOR REGENERĂRII TERMICE A C.A. - 23 (SÂMBURI PIERSICĂ)

| Parametrii şi valoarea lor | Numărul ciclului | | |
|---|---|---|---|
| | I | II | III |
| *o-Nitroanilina* | | | |
| Concentraţia iniţială, mmol/l | 12,5 | 7,5 | 8,0 |
| Concentraţia de echilibru, mmol/l | 0,68 | 1,0 | 3,25 |
| Masa cărbunelui activ, g | | | |
| Valoarea adsorbţiei, mmol/g | 2,76 | 2,44 | 2,96 |
| *p-Nitroanilina* | | | |
| Concentraţia iniţială, mmol/l | 10,0 | 7,5 | 6,1 |
| Concentraţia de echilibru, mmol/l | 0,08 | 0,2 | 0,6 |
| Masa cărbunelui activ, g | 5,0 | 3,92 | 3,26 |
| Valoarea adsorbţiei, mmol/g | 1,98 | 1,86 | 1,69 |
| *p-Cloranilină* | | | |
| Concentraţia iniţială, mmol/l | 13,0 | 13,0 | 13,0 |
| Concentraţia de echilibru, mmol/l | 1,0 | 5,2 | 7,8 |
| Masa cărbunelui activ, g | 5,0 | 3,14 | 2,25 |
| Valoarea adsorbţiei, mmol/g | 2,40 | 2,48 | 2,31 |

**Tabelul 3**

REZULTATELE INVESTIGAȚIILOR REGENERĂRII CHIMICE A C.A. - 23 (SÂMBURI PIERSICĂ)

| Parametrii și valoarea lor | Numărul ciclului | | |
|---|---|---|---|
| | II | III | IV |
| *Regenerat cu alcool etilic* | | | |
| Concentrația inițială a soluției de o-Nitroanilină, mmol/l | 4,0 | 3,75 | 4,50 |
| Concentrația de echilibru a soluției de o-Nitroanilină, mmol/l | 3,0 | 2,75 | 3,50 |
| Masa cărbunelui activ, g | 0,78 | 0,71 | 0,59 |
| Valoarea adsorbției, mmol/g | 1,28 | 1,76 | 1,70 |
| *Regenerat cu acetonă* | | | |
| Concentrația inițială a soluției de o-Nitroanilină, mmol/l | 4,3 | 3,75 | 4,50 |
| Concentrația de echilibru a soluției de o-Nitroanilină, mmol/l | 3,2 | 2,50 | 3,50 |
| Masa cărbunelui activ, g | 0,78 | 0,69 | 0,59 |
| Valoarea adsorbției, mmol/g | 1,41 | 1,83 | 1,70 |

Datele prezentate în tabelul 2 permit să se tragă concluzia că se poate realiza o regenerare termică totală a C.A. prin metoda termică. Capacitatea de adsorbție practic se restabilește prin încălzirea cărbunelui activ la o temperatură de 300-370°. În procesul de regenerare sunt posibile pierderi de circa 1-3% din cantitatea de cărbune activ suspus regenerării.

În tabelul 3 sunt prezentate datele regenerării chimice pentru același sistem sorbat - sorbent.

Comparativ cu rezultatele ciclului I (tabelul 2, când capacitatea de adsorbție pentru OCA a fost de circa 2,5 mmol/g), rezultatele obținute demonstrează, că în procesul regenerării chimice, atât cu etanol, cât și cu acetonă, capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ se restabilește în proporție de circa 50%. Este însă interesant de menționat că scăderea de capacitate are loc la prima regenerare, după care, regenerările ulterioare cu solvent nu mai au efect de diminuare în continuare a adsorbabilității. Este poate interesant de studiat posibilitatea regenerării combinate pentru exploatarea avantajelor ambelor procedee, dar aceasta va face obiectul unor cercetări suplimentare.

## Concluzii

1. Cărbunele activ de proveniență vegetală (coajă de sâmbure de piersic) posedă proprietăți de adsorbție pronunțate și poate fi folosit la diferite procese de epurare a apelor uzate sau la separarea și purificarea unor compuși organici.

2. Metoda termică de regenerare efectuată prin pirogenare la 300-370°C duce la restabilirea totală a capacității de adsorbție a C.A., pierderile constituind 2-3% din masa de cărbune.

3. Regenerarea prin spălarea adsorbantului epuizat cu solvenți organici duce la restabilirea parțială a activității C.A., însă în cazul acesta apare problema suplimentară a recirculării solvenților și a recuperării compușilor organici (eluați la desorbția cu solvent).

## Bibliografie

1. KOGANOVSKI, A.M. ș.a. Ocistaka promâșlenâh stocinah vod, Kiev, Tehnica, 1974, p. 257
2. SUZUKI, M., MISIC, M., KOIAMA, O. și KOWAZOC, K., Chem. Eng. Sci., 33, 1978, p. 271
3. CHELTI, P., La Revista del Combustivili, **34**, 1980, p. 403
4. AZIZI, J.A., DOLLIMORE, D., DOLLIMORE, P.J., ș.a., J. Term. Anal., **40**, 1993, p. 831
5. ABRAMOV, M.V., TIUSPA, R.M. și IAROSLAVTEV, V.T., Jurnal prikladnoi himii, **67**, nr. 5, 1994, p. 867

Intrat în redacție: 8.VI.1995

VERONICA POP
VIOLETA TUDOR

# Combinații complexe heteropolinucleare cu atomi centrali de fier și cupru. I

C.Z.: 547.61

*Four polynuclear complexes formed by the ions Fe(II) and Cu(II), in the 1:1 ratio, were synthesized by hydrolysis at high temperature in the Fe ox. $2H_2O$-$CuX_2.nH_2O$ ($X=1/2SO_4^{2-}$, $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$) systems. The complexes were characterized by elementary analysis, IR and electronic spectroscopy and by thermal analysis.*

Această lucrare se înscrie în cadrul mai larg al unui studiu care are drept scop obținerea și caracterizarea unor combinații complexe polinucleare precursoare de oxizi micști sau soluții solide de oxizi micști. Cercetări anterioare [1-8] au evidențiat, drept metode de obținere adecvate ale unor astfel de combinații, hidroliza la temperatură ridicată a unor amestecuri de compuși conținând ionii metalici în rapoarte bine stabilite, respectiv coprecipitarea în prezență de specii chimice care pot juca, în combinația heteropolianionică sintetizată, rol de ligand sau de component al sferei de ionizare.

Un studiu anterior asupra sistemelor Fe-$M$(II)-$C_2O_4^{2-}$ [9] a dus la sinteza și caracterizarea unor combinații complexe polinucleare de tipul $M^{II}Fe_2(C_2O_4)_3 5N_2H_4$ ($M$ = Mn, Co, Ni, Zn, Mg) care pot genera, la temperaturi coborâte, feritele corespunzătoare.

Pe aceste baze s-a propus extinderea studiului sistemului $Fe^{II}$-$Cu^{II}$-$C_2O_4^{2-}$, în încercarea de a obține combinații complexe heteropolinucleare caracterizate de alte rapoarte ale ionilor metalici (Fe, Cu) decât cele prezentate în literatură și, totodată, evidențierea influenței celorlalte specii prezente în mediul de reacție (anioni proveniți din sărurile Cu(II), respectiv hidrazina).

În acest scop, într-o primă etapă, s-a încercat obținerea unor combinații complexe polinucleare, prin metoda hidrolizei la temperatură ridicată, în sistemul Feox.$2H_2O$-$CuX_2.nH_2O$ ($X$=$Cl^-$, OAc, $NO_3$, $1/2SO_4^{2-}$) caracterizat de un raport 1:1 al cationilor metalici prezenți în mediul de reacție, urmărind totodată evidențierea influenței naturii anionilor ($X$) asupra produsului final de reacție.

**Partea experimentală**

În intenția de obținere a unor combinații complexe heteropolinucleare cu atomi centrali de fier și cupru s-a pornit de la oxalatul de Fe(II) (Feox . $2H_2O$) și săruri ale Cu(II) ($CuCl_2$ . $2H_2O$), $Cu(CH_3COO)_2$ . $H_2O$, $Cu(NO_3)_2$ . $3H_2O$, $CuSO_4$ . $5H_2O$). Acești compuși, în cantități corespunzătoare unui raport riguros 1:1 al cationilor metalici, au fost aduși în mediu apos (într-o cantitate de apă aproximativ de cincizeci de ori mai mare decât cea a reactanților). Suspensia astfel obținută (datorită slabei solubilități a oxalatului de Fe (II)) a fost supusă unei fierberi prelungite.

Parametrii controlați în cursul sintezelor au fost următorii: *p*H mediului de reacție, timpul de contact, temperatura. Trebuie menționat faptul că nu s-a intervenit prin modificarea inițială a pH rezultat prin simpla amestecare și aducere în suspensie a reactanților, urmărindu-se doar modificarea acestor parametri pe parcursul timpului de contact al reactanților. Temperatura s-a menținut în apropierea valorii de 100°C; de asemenea, în limite rezonabile, s-a menținut constant și volumul amestecului de reacție. O importanță deosebită s-a dovedit a avea timpul de contact, observarea evoluției sistemelor studiate

Chim. VERONICA POP și chim. VIOLETA TUDOR, Universitatea București, Facultatea de Chimie

evidențiind, în general, necesitatea asigurării unui timp de contact îndelungat, de până la 20 h. O excepție singulară se înregistrează în cazul sistemului Feox - $Cu(OAc)_2$, în care reacția s-a dovedit a fi totală numai după aproximativ o jumătate de oră (fapt evidențiat de caracterul omogen al produsului de reacție solid și de supernatantul incolor).

Pe această cale s-au obținut specii solide omogene, cu culoarea variind de la roșu-cărămiziu intens la brun-verzui.

Compușii sintetizați au fost izolați prin filtrare, purificați prin spălare repetată cu apă distilată și alcool și caracterizați prin analiză chimică elementară, prin studiul spectrelor de vibrație și electronice și prin analiză termică și termodiferențială.

Analiza chimică elementară s-a realizat prin metode volumetrice ($Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$), gravimetrice ($SO_4^{2-}$, $Cl^-$) și prin combustie (C, N).

Spectrele de vibrație în domeniul IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Spekord IR-71 Carl Zeiss Jena, în domeniul 400-4600 $cm^{-1}$, iar spectrele electronice au fost înregistrate prin reflexie, în domeniul 380-1150 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru Carl Zeiss Jena, VSU 2-P. Analiza termică și termodiferențială s-a realizat cu un aparat Derivatograph MOM Q-1500-D.

**Rezultate și discuții**

Datele obținute în urma analizei elementare a compușilor sintetizați sunt prezentate în tabelul 1, cu observația că rezultatele reprezintă, în fiecare caz, media a două determinări.

**Tabelul 1**
DATE ANALITICE EXPERIMENTALE

| Sistemul* | % experimental | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | Cu | C | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | N |
| 1 | 14,98 | 16,98 | 6,28 | 26,01 | - | - |
| 2 | 13,01 | 14,70 | 16,52 | - | - | - |
| 3 | 16,06 | 18,30 | 6,78 | - | 20,42 | - |
| 4 | 13,95 | 15,90 | 6,02 | - | - | 7,02 |

* (1): Feox . $2H_2O$-$CuSO_4$ . $5H_2O$-$H_2O$
(2): Feox . $2H_2O$-$Cu(OAc)_2$ . $H_2O$-$H_2O$
(3): Feox . $2H_2O$-$CuCl_2$ . $2H_2O$-$H_2O$
(4): Feox . $2H_2O$-$Cu(NO_3)_2$ . $3H_2O$-$H_2O$

Datele experimentale prezentate în tabelul 1 duc la următoarele formule minimale ale compușilor sintetizați:

(1): $FeCuox(H_2O)_4SO_4$
(2): $FeCuox(H_2O)_6(OAc)_2$
(3): $FeCuox(H_2O)_4Cl_2$
(4): $FeCuox(H_2O)_5(NO_3)_2$

Analiza spectrelor de vibrație [10] a compușilor sintetizați evidențiază unele similitudini notabile cu spectrul IR al oxalatului de Fe(II), ceea ce sugerează că acești compuși conțin ca subunitate structurală secvențe Feox pe care se grefează ioni de cupru.

Maximele de absorbție mai importante în spectrele IR ale compușilor sintetizați precum și modurile de vibrație atribuite sunt prezentate în tabelul 2, alături de datele IR înregistrate pentru Feox . $2H_2O$.

Datele prezentate în tabelul 2 precum și alura spectrelor înregistrate duc la următoarele observații:

1. Interpretarea spectrelor IR ale celor patru compuși sintetizați (1-4) prin comparație cu spectrul IR al oxalatului de Fe (II) este justificată atât de alura generală a spectrelor, cât și de maximele de vibrație înregistrate în domeniul numerelor de undă de interes pentru oxalatul de fier:

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN IR, $cm^{-1}$

| Compuși | | | | | Atribuirea |
|---|---|---|---|---|---|
| Feox . $2H_2O$ | 1* | 2* | 3* | 4* | |
| 3280 | 3290 | 3290 | 3280 | 3280 | $\nu_{HOH}$ |
| 1610 | 1640<br>1620 | 1650<br>1630 | 1650<br>1630 | 1640<br>1620 | $\nu_{as}$ (OCO), ox |
| | | 1610<br>1590 | | | $\nu_{as}$ (OCO), OAc |
| | | | | 1520<br>1480 | $\nu_s$ (NO) |
| | | 1450<br>1420 | | | $\nu_s$ (OCO), OAc |
| 1350<br>1300 | 1370<br>1315 | 1370<br>1315 | 1365<br>1310 | 1370<br>1310 | $\nu_s$ (OCO), ox |
| | | | | 1270<br>1250 | $\nu_{as}$ ($NO_3$) |
| | 1159<br>1070<br>1020 | | | | $\nu_{as}$ ($SO_4$) |
| | 980 | | | | $\nu_s$ ($SO_4$) |
| 810 | 815 | 820 | 825 | 815 | $\vartheta$ (OCO), ox |
| | 640<br>615<br>590 | | | | $\vartheta$ ($SO_4$) |
| 510 | 515<br>495 | 515<br>490 | 510<br>490 | 515<br>490 | $\nu_{(M-O)}$ |

* (1): $FeCuox(H_2O)_4SO_4$
(2): $FeCuox(H_2O)_6(OAc)_2$
(3): $FeCuox(H_2O)_4Cl_2$
(4): $FeCuox(H_2O)_5(NO_3)_2$

- banda intensă și relativ largă, cu maxim la 1610 $cm^{-1}$ în spectrul IR al oxalatului de fier, atribuită [10] vibrațiilor de întindere asimetrică a legăturilor OCO din anionul oxalat în punte între doi ioni de Fe (II) se regăsește în spectrele IR ale tuturor celor patru compuși sintetizați, cu observația că în cazul acestora este ușor scindată și suferă deplasări minore către numere de undă mai mari; aceste modificări pot fi asociate cu supoziția că, în compușii sintetizați, ionii oxalat funcționează ca punte dublă între ionii metalici de natură diferită și, posibil, cu geometrii de coordinare diferite;

- în domeniul 1300-1400 $cm^{-1}$ spectrul IR al oxalatului de Fe(II) evidențiază prezența a două benzi corespunzătoare vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor OCO și anume o primă bandă, mai intensă, cu maximul situat la 1300 $cm^{-1}$ și o a doua, mai slabă, cu maximul de 1350 $cm^{-1}$; aceste două benzi sunt prezente și în spectrele IR ale celor patru combinații sintetizate, modificările care survin fiind legate de inversarea intensităților benzilor și de deplasarea lor spre numere de undă mai mari, odată cu

ușoara amplificare a separației lor; aceste modificări susțin ipoteza că în combinațiile sintetizate ionii oxalat formează punți între ioni metalici diferiți;

- banda cu maxim de 810 $cm^{-1}$ în spectrul oxalatului de fier, atribuită vibrației de deformare a ionului oxalat, se înregistrează în spectrele IR ale compușilor sintetizați la numere de undă ceva mai mari (între 815-825 $cm^{-1}$), ceea ce sugerează amplificarea deformațiilor proprii ionului oxalat prin implicarea ca punți între ioni metalici diferiți;

- banda cu maxim la 3280 $cm^{-1}$ din spectrul oxalatului de fier, proprie vibrațiilor de întindere ale moleculelor de apă, se regăsește și în spectrele IR ale tuturor celor patru combinații sintetizate;

- în toate spectrele sintetizate înregistrate se semnalează o bandă bine conturată la valori de aproximativ 500 $cm^{-1}$ ale numerelor de undă, atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor M-O; situată la 510 $cm^{-1}$ în cazul oxalatului de fier această bandă prezintă, în cazul compușilor sintetizați ușoare deplasări și/sau scindări.

2. Alături de observațiile de mai sus, care sugerează conservarea subunității structurale (Feox) în edificiul combinațiilor sintetizate și atașarea, la aceste subunități, a ionilor de cupru, prin intermediul punților oxalat, spectrele IR ale compușilor sintetizați par să indice faptul că anionii introduși în sisteme ca săruri de Cu(II) sunt prezenți în compușii sintetizați în stare coordinată, cel mai probabil ca punți.

Toate aceste observații duc la ipoteza că în combinațiile sintetizate cationii Fe(II) și Cu(II) sunt uniți prin punți oxalat (situate între atomi neechivalenți), subunitățile FeOxCu fiind la rândul lor unite între ele prin punți generate de anionii introduși în sisteme.

*Spectrele electronice* înregistrate confirmă o parte dintre aceste supoziții. Acestea sunt prezentate în figura 1 și evidențiază, în toate cazurile, un umăr situat în intervalul 20 000 - 25 000 $cm^{-1}$, care poate fi atribuit transferului de sarcină Cu-liganzi și o bandă largă, mai puțin intensă, dar în general bine conturată, situată în intervalul 10 000 - 16 000 $cm^{-1}$, care pare să rezulte prin suprapunerea maximului de absorbție datorat tranziției $^5E_g$ <— $^5T_{2g}$, caracteristică ionului Fe(II) cu înconjurare octaedrică distorsionată și tranziției $^2A_1$ <— $^2B_2$, proprie ionului Cu(II) cu înconjurare tetraedrică distorsionată.

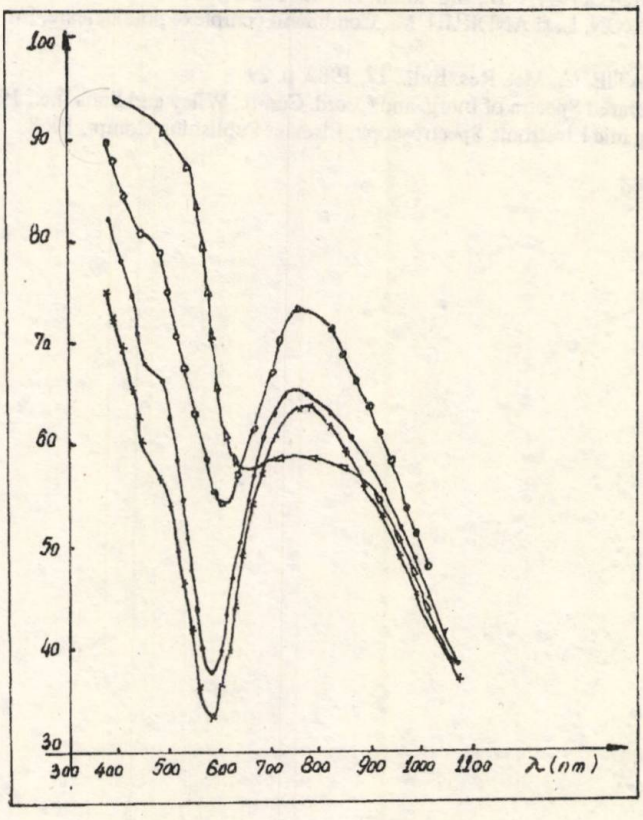



Fig. 1. Spectre electronice
· $[FeCuox(H_2O)_2SO_4]_n$; x $[FeCuox(H_2O)_2Cl_2]_n$ ;
o $[FeCuox(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$; Δ $[FeCuox(H_2O)_2(OAc)_2]_n$

*Analiza termică şi termodiferenţială a compusului (3)* $FeCuox(H_2O)_4Cl_2$ evidenţiază următoarele etape de pierdere în greutate şi efecte asociate:

a) până la 180°C, pierdere în greutate 10,3%, efect endoterm;

b) între 200-270°C, pierdere în greutate de încă 18,5%, într-un proces exoterm;

c) în intervalul 350-700°C pierderea suplimentară în greutate este de încă 26%, într-un proces endoterm.

Procesele care au loc în etapele menţionate mai sus pot fi asociate următoarelor ecuaţii:

a) $FeCuox(H_2O)_4Cl_2 \longrightarrow FeCuox(H_2O)_2Cl_2$

b) $FeCuox(H_2O)_2Cl_2 \longrightarrow FeCuCO_3Cl_2 + 2H_2O + CO$

c) $FeCuCO_3Cl_2 \xrightarrow{+O_2} 1/2Fe_2O_3 + CuO + Cl_2 + CO_2$

Reziduul (~ 46%) corespunde sumei de oxizi ai Fe(III) şi Cu(II).

Informaţiile furnizate de tehnicile experimentale utilizate duc la concluzia că speciile sintetizate constituie combinaţii complexe heteropolinucleare cu formula cea mai probabilă $(H_2O)_2FeoxCuX_{2\ n}.mH_2O$ ($X = 1/2\ SO_4^{2-}$, $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$) în care geometriile de coordinare sunt: octaedrică distorsionată în cazul ionilor Fe(II), respectiv tetraedrică distorsionată în cazul ionilor Cu(II).

## Bibliografie


1. BREZEANU, M. şi colaboratorii, Analele Universităţii Bucureşti, I, 1992, p. 15
2. BREZEANU, M. şi colaboratorii, Analele Universităţii Bucureşti, II, 1993, p. 9
3. BREZEANU, M. şi colaboratorii, Analele Universităţii Bucureşti, II, 1993p. 15
4. VON KRAUSE, A. şi BINKOWNA, A., Zeitchr. für Anorg. und Allg. Chem., 1965, p. 111
5. TAKADA, A. şi KIYAMA, M., Ferrites, Ed. Hoshimo, Tokyo-Press, 1971
6. CIALÎI, V.P. şi NOVOKADOVA, F.B., Neorgan. mat., **6**, nr. 12, 1970, p. 2170
7. CIALÎI, V.P. şi NOVOKADOVA, F.B., Uhr. khim. zh., **42**, 1976, p. 913
8. BREZEANU, M., PATRON, L. şi ANDRUH, M., Combinaţii complexe polinucleare, Ed. Academiei, Bucureşti, 1986
9. GOJAPOTHY, D. şi PATIE, C., Met. Res. Bull., **17**, 1982, p. 29
10. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Comp., Wiley and Sons Inc., 1963
11. LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Comp., 1968


Intrat în redacţie: 6 III 1996

DUMITRU NEGOIU
ANCA EMANDI
LIDIA PARUTA
RODICA MARCHIDAN
MIRELA CĂLINESCU

# Combinații complexe ale Pd(II) și Pt(II) cu derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic

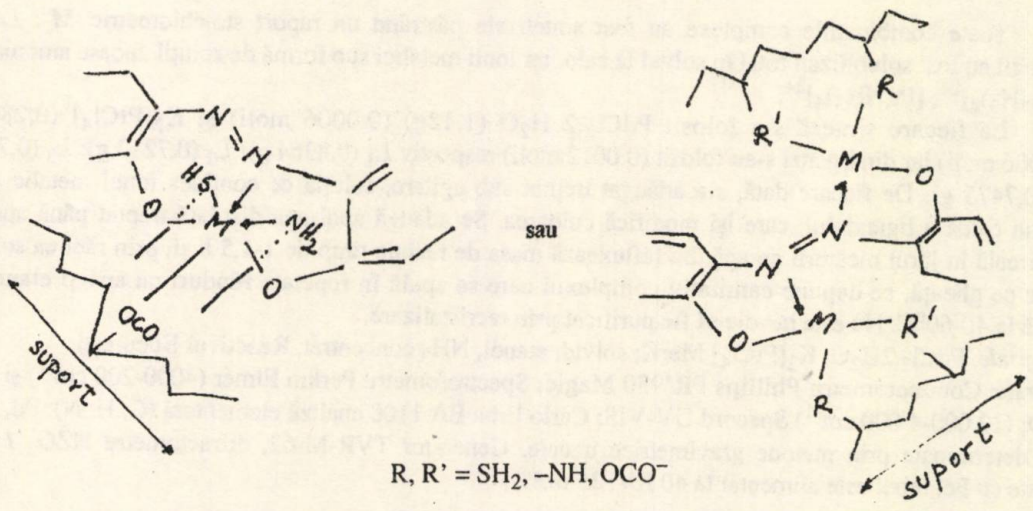
C.Z.: 661.898/.892

*New complex combinations of Pd(II) and Pt(II) with several azoderivatives were synthesized, where the 2-hydroxy-3-naphthoic arylide coupling component was maintained constant while the dinitrator one was variable. The Pd(II) and Pt(II) complex relatively easily, thus making possible to approach several azoderivatives in this series. The influence various functional groups, grafted on the dinitrator aromatic nucleus, have upon the coordination polyhedron symmetry was studies. The complex combinations were characterized by: elementary analyses, IR spectra (4000 -200 cm-1), UV-VIS, electric conductibility and roentgenographic determinations.*

Chimia azoderivaților, ce conțin grupe OH, COOH, $NH_2$, SH în pozițiile *orto- orto* față de gruparea azoică, oferă posibilitatea acestor compuși de a funcționa ca liganzi bi și multifuncționali [1-3].

Această proprietate a fost aplicată cu succes în tehnologia vopsirilor diferitelor suporturi și remarcată din 1962 [4]. În ultimii 10-15 ani, în literatura de specialitate au apărut tot mai multe lucrări axate pe corelația dintre structura intimă a combinației complexe și natura suportului [5-7].

Un colorant metal-complex performant în raport molar $M : L = 1 : 2$, nu dă rezultatele cele mai bune în procesul vopsirii, [8, 9], pe când coloranții metal-complecși cu raport stoichiometric $M : L = 1:1$, caz în care saturarea coordinativă a ionului metalic este satisfăcută de liganzi monodentați, $H_2O$, $NH_3$ etc. dau rezultate foarte bune în procesul de vopsire. Aceste rezultate sunt cauzate de substituirea liganzilor monodentați în procesul de vopsire, cu atomi donori grefați pe lanțul polipeptidic al suportului de vopsit. Se formează o combinație complexă ce poate fi formulată astfel:



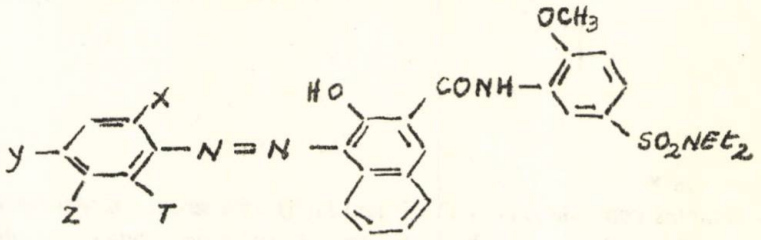

R, R' = $SH_2$, –NH, $OCO^-$

Prof.dr.doc.DUMITRU NEGOIU, dr.chim. ANCA EMANDI și chim.MIRELA CĂLINESCU, Universitatea București. Facultatea de Chimie.
Dr. LIDIA PARUTA și dr.fiz.RODICA MARCHIDAN, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "I.G.Murgulescu", București

În acest caz existența colorantului la lumină, umiditate, temperatură, este mare. Această rezistență este influențată atât de natura suportului(distanțele între grupele donoare trebuie să fie compatibile steric, lanțul polipeptidic să prezinte grupe capabile de a participa la coordinare) cât și de legătura metal-ligand, de natura ei.

În lucrarea de față s-a făcut studiul "in vitro" al naturii legăturii *M-L* și relația biunivocă dintre aceasta și efectele electronice ale moleculei organice.

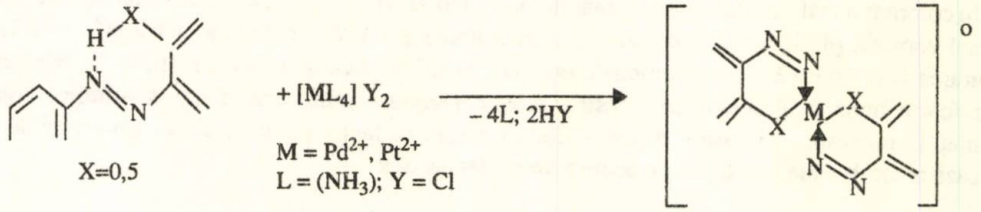
Liganzii folosiți se încadrează în următoarea formulă moleculară:




| unde: | *X* | *Y* | *Z* | *T* |
|---|---|---|---|---|
| *L1* | $OCH_3$ | H | $SO_2NEt_2$ | H |
| *L2* | Cl | H | Cl | H |
| *L3* | H | $C_6H_5$-O- | H | H |
| *L4* | $NO_2$ | Cl | H | H |

**Partea experimentală**

Liganzii au fost sintetizați folosind metode cunoscute în literatură [10], combinațiile complexe sunt sintetizate prin metode originale, iar reacția de complexare poate fi încadrată în timpul reacțiilor de complexare prin substituirea liganzilor monodentați cu liganzi bi sau polifuncționali (II). Dacă ținem cont că toți azoderivații folosiți se încadrează în grupa liganzilor bifuncționali, reacția generală poate fi formulată astfel:




Toate combinațiile complexe au fost sintetizate păstrând un raport stoichiometric *M* : *L*=1:2. Liganzii au fost solubilizați total în solvid la cald, iar ionii metalici sub formă de soluții apoase amoniacale $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$; $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

La fiecare sinteză s-a folosit $PdCl_2.2\ H_2O$ (1,12g) (0,0006 moli) și $K_2[PtCl_4]$ (0,2808g) (0,0006 moli) iar din liganzi s-au folosit (0,0012 moli) respectiv $L_1$ (0,8364 g); $L_2$ (0,7212 g); $L_3$ (0,75 g); $L_4$ (0,7475 g). De fiecare dată, s-a adăugat treptat sub agitare, soluția ce conținea ionul metalic peste soluția caldă a ligandului, care își modifică culoarea. Se adaugă apoi apa distilată treptat până apare o tulbureală în jurul picăturii de apă. Se refluxează masa de reacție timp de 1-1,5 h și, prin răcirea soluției brusc pe gheață, se depune cantitativ complexul care se spală în repetate rânduri cu apă și etanol, se usucă la 40-60°C. Nu este nevoie să fie purificat prin recristalizare.

*Materiale*: $PdCl_2.2H_2O$; $K_2[PtCl_4]$ MerK; solvid, etanol, $NH_3$ concentrat, Reactivul București

*Aparate*: Conductometru Phillips PR'950 Magic; Spectrofometru Perkin Elmer (4000-200 $cm^{-1}$) și Cary 17 D; (12 000-4 000 $cm^{-1}$) Specord UV-VIS; Carlo Erba EA 1108 analiză elementară (C, H, N); Pd, Pt au fost determinate prin metode gravimetrice uzuale. Generator TVR-M-62, difractometru $HZG_3$ / Cok, filtrate cu Fe, tubul este alimentat la 40 KV, 35 mA.

**Rezultate și discuții**

Combinațiile complexe sintetizate au prezentat la analiza elementară valori pentru (C, H, N) și metal ce corespund raportului stoichiometric *M*: *L* = 1:2. În soluții $10^{-4}$ moli/l acetonitril dau valori $\lambda << 110.10^{-3}\ \Omega$ valori ce corespund unor neelectroliți [11]. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

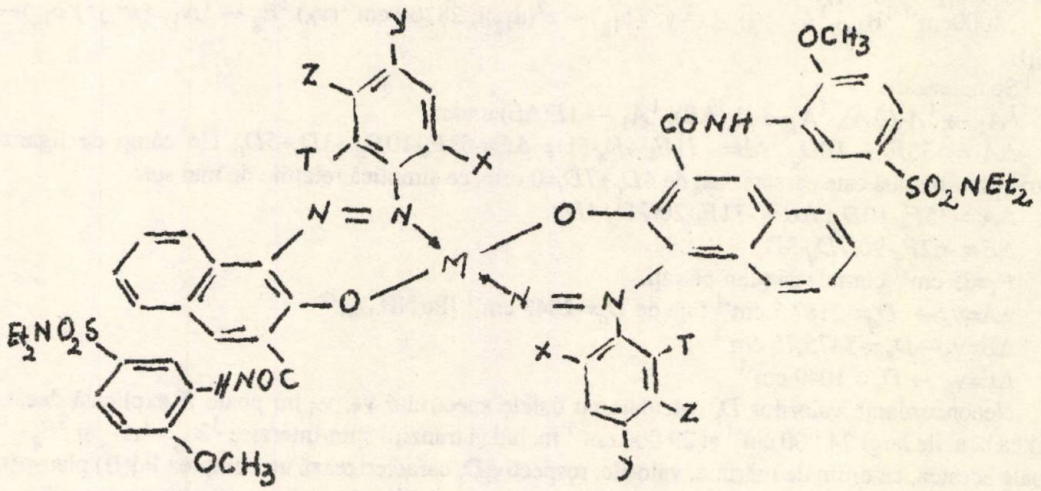
**Tabelul 1**

ANALIZELE ELEMENTARE ŞI DE CONDUCTIBILITATE ELECTRICĂ MOLARĂ

$\lambda(m\Omega)$ / ACETONITRIL $10^{-4}$ moli/l

| Nr. crt. | Combinaţii complexe | C,% | | H,% | | N,% | | M, % | | $\lambda$ $m\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | teoretic | practic | teoretic | practic | teoretic | practic | teoretic | practic | |
| 1 | $[Pd(L_1)_2]^0$ | 52,85 | 50,92 | 5,20 | 4,88 | 9,34 | 9,00 | 7,10 | 6,85 | 105 |
| 2 | $[Pd(L_2)_2]^0$ | 51,43 | 50,01 | 3,82 | 3,15 | 8,57 | 8,11 | 8,14 | 7,88 | 110 |
| 3 | $[Pd(L_3)_2]^0$ | 60,24 | 61,20 | 4,72 | 3,89 | 8,26 | 7,29 | 7,85 | 6,90 | 101 |
| 4 | $[Pd(L_4)_2]^0$ | 49,76 | 48,82 | 3,70 | 3,00 | 10,36 | 9,20 | 7,87 | 7,02 | 98 |
| 5 | $[Pt(L_1)_2]^0$ | 49,90 | 48,75 | 4,91 | 4,12 | 8,82 | 8,22 | 12,29 | 11,75 | 104 |
| 6 | $[Pt(L_2)_2]^0$ | 48,16 | 47,65 | 3,58 | 2,90 | 8,02 | 8,22 | 13,98 | 11,75 | 72 |
| 7 | $[Pt(L_3)_2]^0$ | 56,54 | 55,52 | 4,43 | 4,00 | 7,76 | 7,17 | 13,51 | 12,83 | 110 |
| 8 | $[Pt(L_4)_2]^0$ | 46,69 | 45,73 | 3,47 | 2,91 | 9,72 | 9,11 | 13,55 | 12,60 | 115 |

În urma acestor rezultate s-a propus următoarea formulă generală pentru combinaţiile complexe:




Argumentarea acestei structuri posibile pe baza rezultatelor din spectrele IR, este foarte dificilă. Domeniul 1000 $cm^{-1}$ - 2000 $cm^{-1}$ este cel mai bogat în benzi de vibraţie pentru liganzi; în acest domeniu apar benzi caracteristice grupărilor funcţionale

(-$OCH_3$, -$SO_2$-, -$N(C_2H_5)_2$, -CONH-, OH, -N=N-) care apar în mod constant din restul arilidic.

Deoarece în procesul de formare a combinaţiei complexe nu sunt implicate toate grupările funcţionale, s-a urmărit doar modificarea frecvenţelor de vibraţie caracteristice grupărilor (-$OCH_3$) : ($\nu_{OCH3}$ (1020 i - 1075 i) $cm^{-1}$ $\nu_{CH3}$ din $OCH_3$; 1200 $cm^{-1}$ f.i. $\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ -1275 $cm^{-1}$); (-OH): ( 1210 i - 1250 i $cm^{-1}$ $\delta_{OH}$; 1410 i $cm^{-1}$ $\delta_{OH}$ ; 3500-3600 $\nu_{OH}$) (-N=N-):(1575 m - 1630 f.s. $cm^{-1}$ $\nu$-N=N-), care pot fi implicate în procesul formării legăturii *M-L*.[12]

S-a constatat că pentru complecşii $[Pd(L_1)_2]$ şi $[Pt(L_1)_2]$ nu are loc substituirea grupării -$OCH_3$ cu gruparea -OH, ligandul rămâne bidentat, iar frecvenţele caracteristice -$OCH_3$ rămân nealterate. Ligandul ($L_3$) participă tot ca ligand bidentat deşi literatura de specialitate [13] prezintă posibilitatea substituirii grupărilor (-$OCH_3$) şi (Cl) în mediu bazic şi în prezenţa $Cu^{2+}$.

Banda 845 i $cm^{-1}$ $\nu_{C\text{-}Cl}$ rămâne nealterată în complex faţă de ligand.

Toate combinațiile complexe prezintă modificări importante la frecvențele: (1272 f.i.$cm^{-1}$ $\delta_{OH}$ (ligand) - 1283 m $cm^{-1}$ $\delta_{OH}$ ligand); (1575 m $cm^{-1}$ - 1630 f.s.$cm^{-1}$ $\nu_{-N=N-}$ (ligand); 927 $cm^{-1}$ iv-C-N=N-C (ligand) caracteristice ligandului necomplexat.

Acestea se modifică în combinațiile complexe fie ca intensitate, fie că nu mai apar ca urmare a modificării totale a grupării funcționale după complexare (fig. 1). Banda 3500-3600 $\nu_{OH}$ fenolic cu legătura de hidrogen intramoleculară dispare și apar două benzi 3200 $cm^{-1}$ - 2500 $cm^{-1}$ (s) foarte largi caracteristice $\nu_{C-O}$ chelatic [14].

Frecvențele caracteristice scheletului C-O-H în plan, ce apar în liganzi la 1272 f.i.$cm^{-1}$ - 1283 m. $cm^{-1}$, se modifică în complecși corespunzător scheletului (C-O-M) la ~1252 i $cm^{-1}$ - 1270 umăr $cm^{-1}$ (*M*=Pd) și 1260 i $cm^{-1}$ -1270 umăr $cm^{-1}$ (*M*=Pt) [15, 16].

Spectrele UV-VIS ale combinațiilor complexe au contribuit într-o măsură mai mare la argumentarea structurii plan-pătrate a combinațiilor complexe. Benzile spectrului electronic, care pot fi considerate ca o amprentă de structură a poliedrului de coordinație, se situează în domeniul 28000-17000 $cm^{-1}$. Benzile caracteristice tranzițiilor n-$\pi^*$, $\pi$-$\pi^*$ din restul organic al ligandului apar în domeniul 30000-50000 $cm^{-1}$, astfel că nu se suprapun cu benzile caracteristice tranzițiilor d-d.

Este de remarcat faptul că spectrele electronice ale combinațiilor complexe ale Pd(II) și respectiv Pt(II) cu seria de liganzi $L_1$, $L_2$, $L_3$, $L_4$, nu prezintă modificări însemnate între ei. Putem grupa prezentarea după cum urmează:

(I) Combinațiile complexe ale Pd(II) cu azoderivați $L_1$, $L_2$, $L_3$, $L_4$ prezintă următoarele benzi:
~18900$cm^{-1}$ (mediu); ~24000 $cm^{-1}$ (umăr intens); ~28000 $cm^{-1}$ (intens).

(II) Combinațiile complexe ale Pt(II) cu azoderivați $L_1$, $L_2$, $L_3$, $L_4$ prezintă următoarele benzi:
~29 400 $cm^{-1}$ (foarte intens); ~26 600 $cm^{-1}$ (intens); ~20 000 $cm^{-1}$ (mediu).

Atribuirile benzilor spectrului electronic și calculul spectrului s-a făcut după [17-19].

Spectrul grupului de complecși (I) ai Pd(II) are următoarele atribuiri: 18 900 $cm^{-1}$ ($\nu_4$) $^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_1(x^2\text{-}y^2)(b_{1g}) \rightarrow xy(b_{2g})$;

24000$cm^{-1}$ $^1B_{1g}$-$^1A_1$ ($\nu_5$) · $(x^2\text{-}y^2)(b_{1g}) \leftarrow z^2(a_{1g})$l; 28200 $cm^{-1}$($\nu_6$) $^1E_g \leftarrow {}^1A_1$ . $(x^2\text{-}y^2)(b_{1g}) \leftarrow$ xz, yz (eg)).

Se notează:

$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2(\Delta A)$; $^1A_1 \rightarrow B_1(\Delta B)$; $^1A_1 \rightarrow 1E(\Delta E)$ unde:

$\Delta A = -35F_4 - 10D_q$; $\Delta B = -71F_4\text{-}4D_s\text{-}5D_t$; $\Delta E = -62F_4\text{-}10D_q - 3D_s + 5D_t$; Un câmp de liganzi cu simetrie plan-pătrată este caracterizat de $4D_q + 7D_t = 0$ ceea ce simplică relațiile de mai sus:

$\Delta A = -35F_4\text{-}10D_q$; $\Delta B = -71F_4\text{-}20/7D_q\text{-}4D_s$;

$\Delta E = -62F_4\text{-}90/7D_q\text{-}3D_s$;

$F_4$=85 $cm^{-1}$ complecși plan-pătrați.

$\Delta A = \nu_4 \rightarrow -D_q$=-2187,5 $cm^{-1}$ față de $D_q$=-2848 $cm^{-1}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

$\Delta B = \nu_5 \rightarrow D_s$ =-5475,75 $cm^{-1}$

$\Delta E = \nu_6 \rightarrow D_s$ = 1049 $cm^{-1}$

Neconcordanța valorilor $D_s$ calculate cu datele spectrului $\nu_5$, $\nu_6$ nu poate fi explicată decât prin faptul că benzile largi 24 000 $cm^{-1}$ și 29 000 $cm^{-1}$ includ și tranziții spin-interzise $^3B_{1g}$ - $^1A_{1g}$ și $^3E_g$ - $^1A_{1g}$. Cu toate acestea, ca ordin de mărime, valorile, respectiv $D_s$ caracterizează un complex Pd(II) plan-pătrat.

Pentru grupul de complecși (II) ai Pt(II) cu azoderivați, benzile au fost atribuite conform diagramei prezentată de același autor (fig.2).

($\nu_4$) 20 000 $cm^{-1}$ ($^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$); ($\nu_5$) 2 6000 $cm^{-1}$ ($^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$); ($\nu_6$) 29 400 $cm^{-1}$ ($^1E \leftarrow {}^1A_1$)

După cum se poate observa din diagramă există și în acest caz posibilitatea unor tranziții spin-interzise care pot influența negativ un calcul al spectrului. Ne rezumăm la observația că benzile complecșilor Pt(II) cu azoderivați sunt comparabile cu ale ionului $[PtCl_4]^{2-}$ cu simetrie plan-pătrată (19500 $cm^{-1}$; 25960 $cm^{-1}$; 30000 $cm^{-1}$).

O concluzie importantă, care se desprinde din acest studiu, este aceea că indiferent de natura restului organic al liganzilor combinațiile complexe ale Pd(II) cât și ale Pt(II) sunt plan-pătrate [20] și prezintă situații de modificare a simetriei de coordinare pentru ionii: ($Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$,$Cr^{3+}$, $Co^{2+}$, $Co^{3+}$) complexați cu azoderivați în funcție de grupele funcționale aflate în pozițiile (1,1'), (2,2'), (3,3') față de gruparea azoică.

În cazul prezentat, competiția dintre ligand-ion metalic, ca factor ce cauzează ordonarea spațială a moleculei, este în favoarea ionului metalic Pd(II), respectiv Pt(II). Studiul cauzelor acestui fapt necesită o investigație de mare detaliu asupra acestui tip de combinații complexe.

O structură $D_{4h}$ cum este cazul ionilor complecși$[Pd(L_n)_2]^0$ $n$=1,2,3,4, prezintă următoarele moduri de vibrații active:

IR(200-700 $cm^{-1}$) și Raman [21]

$\nu_1(A_{1g})[\nu_s(xy)]$; $\nu_2(B_{1g})[\nu_{as}(xy)]$; $\nu_3(A_{2u})[\pi]$;

$\nu_4(B_{2g})[\delta(yxy)]$; $\nu_5(B2n)[\pi)$; $\nu_6(E_u)[\nu_d(XY)]$; $\nu_7(E_n)\delta_d YXY)$

în care numai $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_4$ sunt active în Raman, cu valori de : 288,128,261 $cm^{-1}$ pentru $[PtCl_4]_2$-.

Simetria $D_{4h}$ a combinațiilor complexe prezentate, implică o uniformizare a legăturilor *M*-O și *M*-N. Vibrația M-N prezintă un interes deosebit în cazul combinațiilor complexe cu liganzi amidici [22], deoarece dă informații directe despre tipul de legătură coordinativă. În complecșii aminici $\nu_{M-N}$ apare între 450-650 $cm^{-1}$ [23]. Exemplul $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ . $H_2O$ νPd-N(498 $cm^{-1}$ iar $[Pt(NH_4)_2]$ $Cl_2$(511 $cm^{-1}$) [24].

Combinațiile complexe ale Pd(II) și Pt(II)$D_{4h}$ cu atomi donori oxigen prezintă următoarele benzi: ν(M-O)($\nu_4$)(~697 $cm^{-1}$); ν(M-O)($\nu_{12}$)(676 $cm^{-1}$), π(659 $cm^{-1}$); ν(M-O)$\nu_5$(464 $cm^{-1}$); π(442 $cm^{-1}$) [25].

În toate combinațiile complexe ale Pd(II) și Pt(II) apar modificări față de liganzi la frecvențele: (440, 465, 545, 585, 595)$cm^{-1}$ după cum se poate observa din tabelul 2.

**Tabelul 2**

FRECVENȚELE CARACTERISTICE ȘI ATRIBUIREA BENZILOR ÎN SPECTRUL IR ÎNDEPĂRTAT ($cm^{-1}$)($n$ = 1, 2, 3, 4)

| $L_n$ | $[Pd(L_n)_2]^0$ | $[Pt(L_n)_2]^0$ | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 365(s) | 365(s) | 365(s) | |
| 395(s) | 395(s) | 395(s) | |
| 410(f.s) | 410(f.s) | 415(f.s) | |
| 430(f.s) | 440(i) | 440(f.i) | ν(M-O)π |
| - | 465(f.i) | 460(f.i) | ν(M-N)-ν(M-O)$\nu_5$ |
| 520(f.i) | 520(f.i) | 520(f.i) | |
| 530 umăr | - | - | |
| - | 545(i) | 540(i) | ν(M-O)π |
| 550 m | 550 m | 550 (m) | |
| 560(f.s) | 560(f.s) | 560(f.s) | |
| 580(f.s) | - | - | |
| - | 585(f.i) | 585(f.i) | ν(M-O)$\nu_{12}$ |
| - | 595 umăr | 590 umăr | ν(M-O)$\nu_4$ |
| 610 m | 610 m | 610 m | |
| 650 i | 650 i | 650 m | |
| 670 m | 670 m | 670 m | |

Rezultatele acestor spectre nu demonstrează altceva decât faptul că dispare oarecum identitatea azotului ca atom donor. Frecvența ν(M-N) se suprapune peste frecvența ν(M-O) rezultând o bandă cu intensitate mai mare decât cea dată de literatură pentru ν(M-N), respectiv ν(M-O) în parte.

Complecșii se comportă ca $D_{4h}[M(O)_4]$ prezența azotului se face simțită doar prin creșterea în intensitate a benzii 460 $cm^{-1}$.

Explicarea echivalenței atomilor donori de oxigen și azot în aceste cazuri ar putea fi rezolvată cu succes prin determinări cu raze-X.

Pentru două din combinațiile complexe ale Pd(II) și anume $[Pd(L_3)_2]°$ s-au efectuat analize roentgenografice pe pulberi.

**Tabelul 3**

REZULTATELE DATELOR DIFRACȚIEI DE RAZE X PENTRU COMPLECȘII $[Pd(L_1)_2]^0$, $[Pd(L_3)_2]^0$

| $[Pd(L_1)_2]^0$ | | $[Pd(L_3)_2]^0$ | |
|---|---|---|---|
| d$A^o$ | *I*, % | d$A^o$ | *I*, % |
| 20.924 | 75 | 16.977 | - |
| 15.874 | 15 | 16.977 | 61 |
| 11.275 | 38 | 13.150 | 100 |
| 10.387 | 35 | 10.557 | 10 |
| - | - | 9.2153 | 17 |
| 7.8294 | 18 | 8.0745 | 50 |
| 7.3814 | 22 | 7.2366 | 6 |
| 6.7630 | 37 | 6.9729 | 3 |
| - | - | 6.4269 | 13 |
| 6.1374 | 65 | 6.1302 | 4 |
| - | - | 5.8731 | 47 |
| - | - | 5.7177 | 22 |
| 5.6309 | 58 | - | - |
| 5.4194 | 10 | 5.5231 | 9 |
| $[Pd(L_1)_2]^0$ | | $[Pd(L_3)_2]^0$ | |
| d$A^o$ | *I*,% | d$A^o$ | *I*, % |
| - | 18 | 5.3469 | 28 |
| 5.2024 | 50 | 5.2817 | 22 |
| - | - | 5.0315 | 6 |
| 4.8670 | 46 | 4.8579 | 7 |
| - | - | 4.7734 | 12 |
| 4.5331 | 13 | 4.5808 | 6 |
| 4.3703 | 38 | 4.3923 | 7 |
| - | - | 4.2566 | 9 |
| - | - | 4.1654 | 24 |
| - | - | 4.0560 | 9 |
| - | - | 3.7605 | 8 |
| - | - | 3.6237 | 7 |
| - | - | 3.5038 | 18 |
| 3.4247 | 100 | 3.4559 | 15 |
| 3.2649 | 50 | 3.2749 | 28 |
| - | - | 2.8637 | 6 |
| 2.7404 | 19 | 2.7473 | 6 |

Valorile distanțelor interplanare $(dA)^{o}$ și urmărirea intensităților relative ale vârfurilor (1%) sunt prezentate în tabelul 3. Din cercetarea valorilor prezentate în tabel reiese că probele $[Pd(L_1)_2]^0$ și $[Pd(L_3)]^0$ au structuri în stare solidă diferite.

Acest fapt duce la concluzia că stuctura poliedrului de coordinație participă doar ca parte la sructura cristalină a stării solide, iar partea organică este răspunzătoare de diferența de împachetare în rețeaua cristalină.

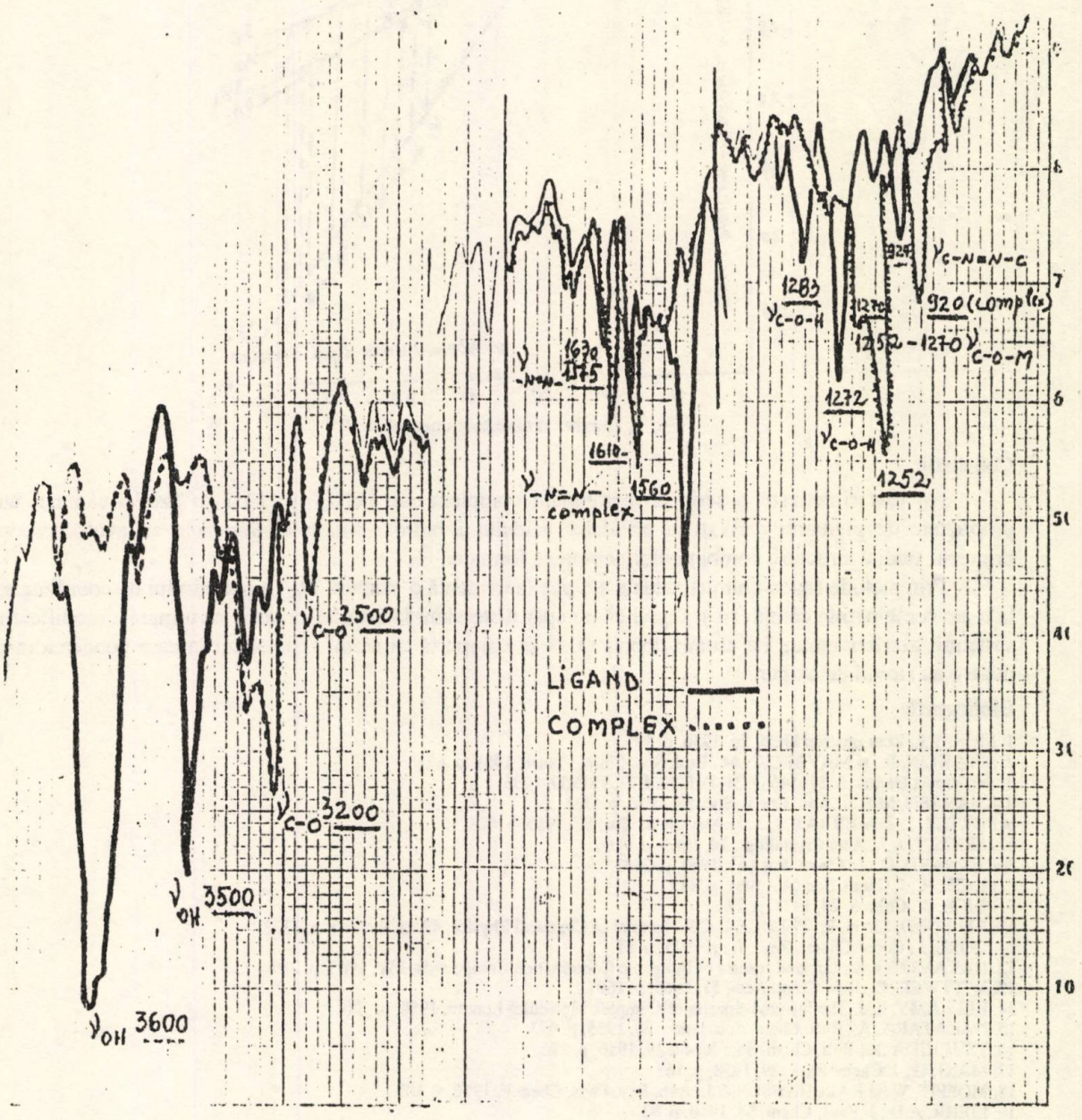



Fig. 1. Spectrul IR (4000-700 $cm^{-1}$) Ligand comparativ Complex

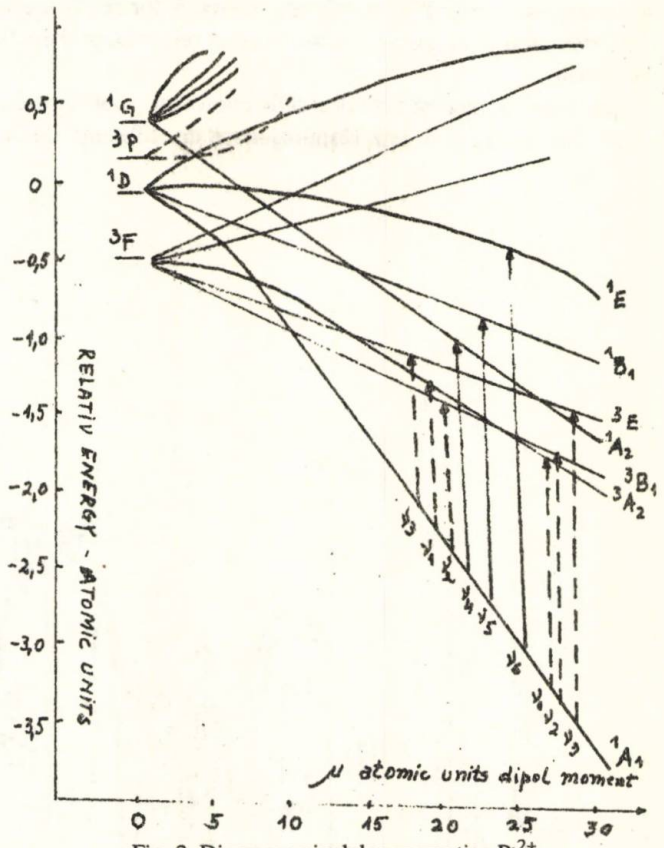



Fig. 2. Diagrama nivelelor energetice $Pt^{2+}$

## Concluzii

Au fost sintetizate o serie de combinații complexe ale Pd(II) și Pt(II) cu azoderivați noi cu proprietate de pigmenți derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic. Sintezele au avut ca scop principal studiul structurii combinațiilor complexe formate.

Prin metode fizico-chimice uzuale s-a pus în evidență o stuctură $D_{4h}$, a poliedrului de coordinație, la toate combinațiile complexe și faptul că nu apar distorsiuni la această simetrie ca urmare a modificării structurii azoderivatului, iar atomii donori O, N se comportă ca atomi echivalenți în care ponderea mai mare o au atomii de oxigen.

## Bibliografie

1. MUR, V,I., Zhur.obschei khim, **26**, 1956, p. 405
2. SPECKLIN, R., și MAYBECK,J.M., Bull. Soc. Chim. France, 1951, p. 621
3. xxx Brevet Germania 576546 (I93I) Frdl.20, II72, 738900, 1936
4. KHARASH, M.S., J. Ann. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 1733
5. PORTER, J., și MURRAY, L.J., H.Ann.Chem. Soc. **87**, 1965, p. 628
6. JARVIS, J, A,J., Acta Crystallogr, **14**, 1961, p. 916
7. KENNARD, O., J., Chem. Soc.(A), 1968, p. 2383
8. PRICE, R., J. Chem. Soc.(A), 1967, p. 415
9. PRICE, R., Chimia, **28**, 1974, p. 221
10. BELFORD, LINN, R., PELUGER, C.E., Journal of Chemical Physics, **43**, nr. 4, 1965, p. 1323
11. DORE, J., Coord.Chem., Rev., **7**, nr. 1971, p. 81
12. NAKAMOTO, K., Infrared spectra of Inorganic Coordination Compounds, J.W. 1963, p. 210
13. WITTWER, C., Helv.Chim. Acta, **51**, 1968, p. 1691
14. BELLAMY, L, J.,The Infrared-Spectra of Complex Molecules Londra, 1958, p. 220
15. NAKATARA, A., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 1955, p. 473
16. TSUCHIDA ,R., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 1956, p. 296
17. MAKI, G., J. Chem. Phys. 29, 1958, p. 162
18. MOFFIT, W. și BALLHAUSEN,C.J., Ann. Rev. Phys, Chem.F, 1956, p. 107
19. LIEHR, A.D., J. Phys, Chem. **64**, 1960, p. 63
20. WILLIAMS, R., Inorg. Chem. **3**, 1964, p. 663
21. FUJITA, J., J. Chem. Phys, **23**, 1955, p. 1354
22. NAKAGAWA, J., Spectrochim. Acta. **18**,1962, p. 89
23. BASOLO, F., J. Ann. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1001
24. BALDWIN, M. E., J. Chem. Soc. 1961, p. 3123
25. HATHAWAY, B, J., J.Chem.Soc., 1961, p. 3091

Intrat în redacție : 20 I 1995

GHEORGHIȚA JINESCU
FLORIAN AURELIAN
GHEORGHE FILIP
GABRIELA GRAUR
DAN LUBENESCU

# Elemente de urmă conținute în cenușile provenite din arderea cărbunilor în termocentrale

C.Z.: 662.61

*The ashes resulting from coal burning in thermopower stations contain, besides the major elements, some trace elements which can be considered as potential sources of raw materials.*

*This paper presents a study of the ashes processing possibilities in view of extracting and turning to good value the trace elements under the classical methods of ore preparation.*

Cenușile rezultate prin arderea cărbunilor sau șisturilor bituminoase de la termocentrale (CTE), prin conținutul lor în diverși oxizi metalici sunt considerate ca noi surse potențiale de materii prime.

Încă din 1937 V.Goldschmit [1] arată că plantele acumulează și concentrează anumite elemente în celula lor, în special în organele verzi. Aceste elemente nu sunt esențiale pentru speciile respective, iar concentrarea lor este total independentă de valoarea ca substanță nutritivă a plantei.

Concentrarea este în funcție de factorii biologici și de însăși specia plantei și are loc în organismul viu. Soluțiile care circulă în sol, dizolvă și extrag compușii anorganici prezenți în subsol.

Soluțiile, formate prin acest proces, pătrund în plantă prin sistemul de rădacini și depun cea mai mare parte din sărurile dizolvate, în locurile de evaporare intensă, în special în frunze. În frunzele ce se usucă, componenții solubili vor fi dizolvați de către apa de ploaie și levigați în straturile mai adânci ale solului, de unde reintră în circuit.

Componenții mai puțin solubili sau insolubili sunt reținuți parțial prin adsorbție în stratul de humus.

Prin astfel de procese simple, ca evaporarea și filtrarea care se repetă an de an, plantele vor realiza în final concentrarea unui număr de elemente în staturile superioare ale solurilor pădurilor.

Aceste elemente poartă numele de elemente de urmă. De exemplu, Equisetum arvense și E.palustre L. (Coada calului), concentrează aurul; Viscaria alpina (Lipicioasa) și Melandrium (Opaița) acumulează mari cantități de cupru, iar în capsulele semințelor de Holosteum umbellatum (Ciușorița) au fost găsite picături de mercur metalic.

În cărbuni și ulterior în cenușile rezultate din arderea acestora se găsesc pe lângă elemente de urmă a căror concentrație este de ordinul părților per milion sau mai mică, și elemente a căror concentrație este de ordinul procentelor.

Goldschmit [1] a raportat prezența în cenuși a următoarelor elemente de urmă: Li, Be, Sr, Ba, B, Sc, Y, Zr, Hf, V, Co, Ni, Mo, Rb, Pd, Pt, Cu, Zn, Ca, Ge, As, Ag, Cd, In, Sb, I, Au, Tl, Pb și Bi, remarcând o îmbogățire în elemente de urmă numai la cărbunii cu un conținut scăzut de cenușă (tabelul 1).

Cercetările efectuate [2] pe probe de cenușă obținute din cărbunele recoltat din diferite straturi aflate în exploatare la minele Uricani, Lupeni, Vulcan, Aninoasa, Dâlja, Petrila și Lonea, au scos în evidență limitele concentrației elementelor de urmă așa cum sunt prezentate în tabelul 2.

Congresul de la Saint Louis [3] a evidențiat o dată în plus faptul că cenușile provenite din arderea cărbunilor în termocentrale conțin elemente de urmă. Dintre acestea, un rol important pentru practică îl au: titanul, vanadiul, stronțiul, scandiul, cobaltul, nichelul, beriliul, staniul, zincul, bismutul, molibdenul, cuprul, manganul, arseniul, borul, lantanul etc.

Prof.dr.doc.GHEORGHIȚA JINESCU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială; ing. FLORIAN AURELIAN, ing. GHEORGHE FILIP, ing. GABRIELA GRAUR, geol. DAN LUBENESCU, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Metale Rare și Radiocative, București

**Tabelul 1**

ELEMENTE DE URMĂ PREZENTE ÎN CENUŞI RAPORTATE DE GOLDSCHMIT

| Element | Concentrația în cenușă de cărbune, ppm | | Concentrația medie, în scoarța pământului ppm |
|---|---|---|---|
| | maxim | minim | |
| Li | 500 | - | 65 |
| Be | 1000 | 300 | 6 |
| B | 3000 | 600 | 12 |
| Sc | 400 | 60 | 5 |
| Co | 1500 | 300 | 23 |
| Ni | 8000 | 700 | 80 |
| Zn | 10000 | 200 | 132 |
| Ga | 400 | 100 | 15 |
| Ge | 11 000 | 500 | 7 |
| As | 8 000 | 500 | 5 |
| Y | 800 | 100 | 28 |
| Zr | 5 000 | - | 220 |
| Mo | 500 | 200 | 2,5 |
| Ar | 5-10 | 2 | 0,1 |
| Cd | 50 | 0,5 | 0,15 |
| In | 2 | - | 0,1 |
| Sn | 500 | 200 | 40 |
| Pt | 0,7 | - | 0,005 |
| Au | 0,2 | - | 0,005 |
| Tl | 5 | 1 | 0,3 |
| Pb | 1 000 | 100 | 16 |
| Bi | 200 | 20 | 0,2 |

**Tabelul 2**

ELEMENTE DE URMĂ DIN CENUŞILE PROVENITE DIN CĂRBUNII DE PE VALEA JIULUI

| Element analizat | ppm (sau g/t) | Element analizat | ppm (sau g/t) |
|---|---|---|---|
| Mn | 300 -1 200 | Cu | 15 - 41 |
| Co | 18 - 44 | Zn | 41 - 650 |
| Ni | 22 - 68 | As | 100 - 682 |
| Cr | 10 - 108 | Ga | 5 - 10 |
| V | 15 - 97 | Be | 15 - 56 |
| Mo | 10 - 23 | B | 727-2 000 |
| Pb | 25 - 259 | Sn | 5-10 |

**Tabelul 3**

ELEMENTE DE URMĂ PREZENTE ÎN CENUȘI CONFORM LUI [4]

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Be 0,4-3 | | | | | | | | | | | B 1 230 | C ND | N ND | O ND |
| Mg 500-3500 | | | | | | | | | | | Al 3000-23000 | Si 5000-41000 | P 6-310 | S 700-10000 |
| Ca 800-6100 | Sc 3-30 | Ti 200-1800 | V 2-77 | Cr 26-400 | Mn 5-240 | Fe 1400-12000 | Co 1-90 | Ni 3-60 | Cu 3-180 | Zn 3-80 | Ga 0,03-10 | Ge 0,05-1 | As 1-10 | Se 0,04-0,3 |
| Sr 17-1000 | Y 3-25 | Zr 28-300 | Nb 5-41 | Mo 1-5 | Tc ND | Ru 0,1 | Rh 0,1 | Pd 0,1 | Ag 0,01-3 | Cd 0,01-0,7 | In standard | Sn 1-47 | Sb 0,1-2 | Te 0,1-0,4 |
| Ba 20-1600 | La 0,3-29 | Hf 0,3-4 | Ta 0,1-8 | W 0,1-0,4 | Re 0,2 | Os 0,2 | Ir 0,2 | Pt 0,3 | Au 0,1 | Hg 0,3-0,4 | Ti 0,1-0,4 | Pb 1-36 | Bi 0,1-0,2 | Po ND |
| Ra ND | Ac ND | Ce 1-30 | Pr 1-8 | Nd 4-36 | Pm ND | Sm 1-6 | Eu 0,1-0,4 | Gd 0,1-3 | Tb 0,1-2 | Dy 0,1-5 | Ho 0,1-0,4 | Er 0,1 | Tm 0,1 | Yb 0,1-0,5 |
| | | Th 0,1-5 | Pu ND | U 0,1-1 | | | | | | | | | | |

Toate valorile sunt exprimate în ppm, respectiv gr/t

**Tabelul 4**

ELEMENTE DE URMĂ GRUPATE DUPĂ GRADUL DE ÎMBOGĂȚIRE

| Denumirea grupului | Cărbune brun | Huilă |
|---|---|---|
| Grupa I (nu se îmbogățesc în orice domeniu granulometric) | Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, Mn, Co, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Lu, Th | Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Lu, Th |
| Grupa II (care se îmbogățesc sensibil în fracțiunea fină) | Cd, Zn, As, Se, Sb, Cl, Br, I | Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Cd, In, Sb |
| Grupa III (comportare intermediară) | Ca, V, Cr, Ni, Cu, Ga, Sr, Mo, In, W, Au | V, C, Co, Ni, W, Au |

Harvey și colaboratorii [4] abordează o tratare sistematică a elementelor de urmă așa cum este prezentată în tabelul 3. Se presupune că în cea mai mare parte, aceste elemente se găsesc în masa cărbunoasă sub formă de complecși organometalici.

Kaleta și colaboratorii [5] au prelucrat două probe de cenușă provenite de la termocentrale: una care funcționa pe cărbune brun din Bechatow și alte pe huilă din Rubnit. Aceste probe au fost sitate și analizate chimic urmărindu-se îmbogățirea pe fracții granulometrice. Rezultatele cercetărilor au grupat elementele de urmă în trei grupe prezentate în tabelul 4.

În prezenta lucrare, luând în considerație că cenușile rezultate din arderea cărbunilor prin conținutul în elemente majore și de urmă pot deveni surse potențiale de materii prime, se face un studiu al posibilităților de prelucrare a cenușilor provenite de la termocentrale în scopul valorificării elementelor de urmă.

**Cercetare experimentală - rezultate și discuții**

Cercetările privind prelucrabilitatea cenușilor provenite din arderea cărbunilor au fost efectuate pentru haldele de la Doicești și Paroșeni și a urmărit concentrarea elementelor în vederea valorificării lor.

Haldele de cenuși de la Doicești provin din arderea lignitului, iar cele de Paroșeni din arderea huilei. Cercetătorii au utilizat aparatura clasică de preparare a minereurilor, iar analizele au fost efectuate prin spectrometrie de emisie optică.

Cercetările au avut ca obiective identificarea și evaluarea haldelor de cenuși, analiza chimico-mineralogică a cenușilor precum și concentrarea și extracția elementelor de urmă.

*Identificarea și evaluarea haldelor de cenuși*

Cărbunii exploatați în zona Argeș-Buzău deservesc și termocentrala Doicești. Calitatea acestor cărbuni este inferioară, iar cantitatea de cenușă rezultată prin arderea lor este foarte importantă. Cenușa este evacuată și stocată în iazuri care după umplere generează adevărate halde cu profil de dealuri. Au fost identificate patru astfel de halde care totalizează circa 10 000 000 t de cenușă.

Cărbunii exploatați în bazinul Petroșani deservesc termocentrala Paroșeni. Aici au fost identificate trei halde care totalizează circa 7 000 000 t de cenușă.

*Analiza chimico-mineralogică a cenușilor*

a. Analiza mineralogică a probelor de cenușă din cele două zone este prezentată în tabelul 5. Probele analizate au culoarea gri-închis până la negru și sunt alcătuite din granule de dimensiuni și forme neregulate, variate.

**Tabelul 5**

ANALIZA MINERALOGICĂ A PROBELOR DE CENUȘĂ DIN CELE DOUĂ ZONE STUDIATE

| Componenta | Cenușa, % | |
|---|---|---|
| | Paroșeni | Doicești |
| Masa vitroasă | 75 | 80 |
| Mullit | 5 | 5,9 |
| Cuarț | 1 | 3,2 |
| Magnetit hematit | 10 | 5,1 |
| Materie organică | 6 | 4 |
| Alte minerale | 3 | 1,8 |

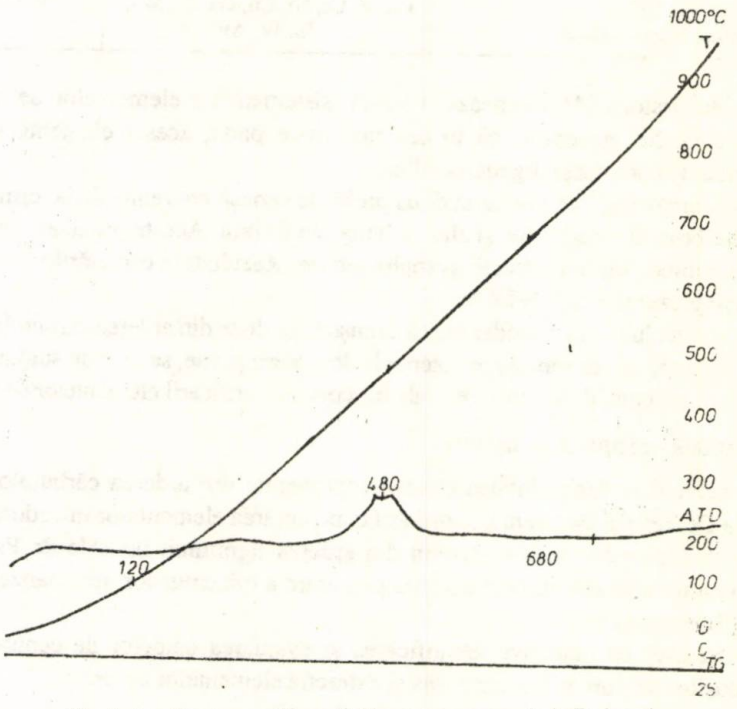



Fig.1. Analiza termodiferențială pentru cenușa de la Doicești

Proba de cenușă de la Doicești este mai omogenă din punct de vedere granulometric în comparație cu cea de la Paroșeni. Ambele sunt de tip silico-aluminos. Aspectul preponderent de masă vitroasă - 75% la cenușa din Valea Jiului și 85,9 % la cea de la Doicești - se datorează procesului termic suferit de cărbune la peste 1 000°C.

b. Analiza termodiferențială este similară pentru cele două probe și a fost efectuată cu un aparat MOH Derivatograph Sistem Panlik-Bradey. Analiza termogramelor indică faptul că probele sunt cenuși în care arderea a fost incompletă.

Pentru proba de cenușă de la Doicești, (fig. 1), urmărind traseul termodiferențial ATD, se observă începând de la 120°C, un foarte mic efect endotermic corespunzător eliminării apei higroscopice. Acest aspect al eliminării apei se observă și pe traseul termogravitațional TG printr-o ușoară pierdere de greutate a probei de 1%. Traseul ATD mai cuprinde un efect exotermic la 480°C datorat arderii substanțelor organice remanente în probă, această ardere corespunzând pe traseul TG cu încă o scădere în greutate de 1%. Traseul termodiferențial are un parcurs uniform în continuare, prin creșterea temperaturii observându-se totuși în jurul temperaturii de 680°C, un pic endotermic caracteristic mineralelor din grupa ilitului când la această temperatură se produce o distrugere a oxidrililor din compoziția lor chimică. La 900°C se produce un ușor pic exotermic care se poate explica prin formarea spinelului în cadrul reorganizării structurale specifice mineralelor argiloase. Pe întreg cuprinsul analizei termodiferențiale pierderile prin calcinare suferite de proba de cenușă de la Doicești, sunt de 3% (15 mg).

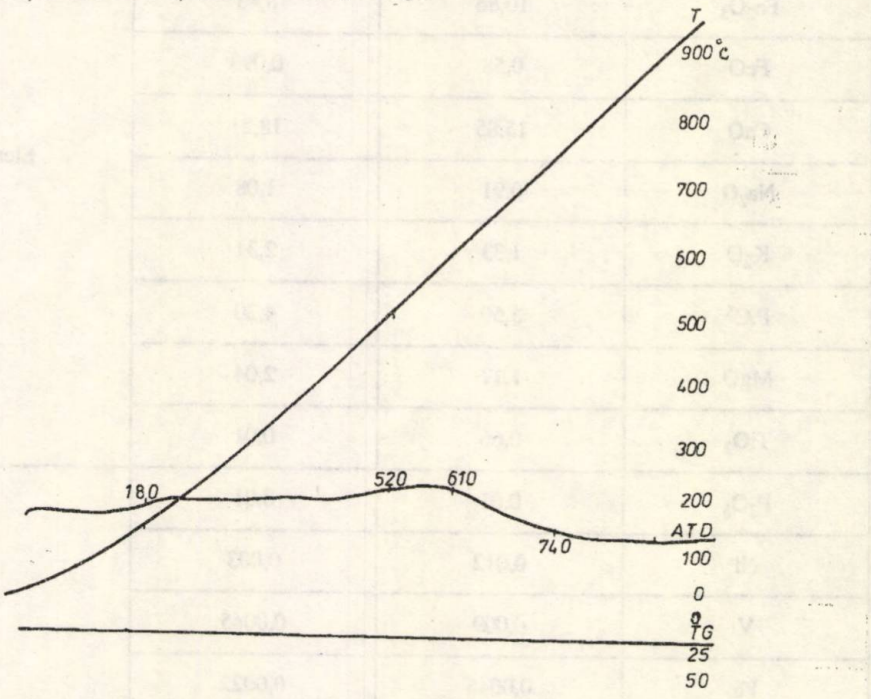



Fig.2. Analiza termodiferențială pentru cenușa de la Paroșeni

Proba de cenușă de la Paroșeni are mici diferențe de alură dacă se urmărește traseul termodiferențial din figura 2. Începând de la 180°C pe traseul ATD are loc un efect ușor exotermic constant până la 500°C, când acesta are o creștere, ce ține până la 610°C.

Acest efect exotermic mai aplatizat în prima sa parte și mai accentuat între 520 și 610°C se datorează existenței substanțelor organice existente în proba a cărei ardere a fost incompletă. Prin lărgirea efectului exotermic se presupune că fracțiunile organice au o proveniență diferită: la temperaturi mai mici (aici începând de la 180°C) începe arderea fracțiunilor de origine petrolieră, iar la temperaturi mai mari (520°-610°C), fracțiunile cărbunoase. Pe traseul TG acest fenomen este marcat de o piedere în greutate de 4% (20 mg).

Alt efect termodiferențial este remarcat la 740°C printr-un mic pic endotermic, pic caracteristic ca și în primul caz ilitelor care, la această temperatură, suferă o distrugere a rețelei cristaline, o dehidroxilare (740°C) și rearanjare a acesteia la 900°C, când se formează spinelul. Acest proces endotermic de distrugere a rețelei cristaline și de dehidroxilare a produsului este vizibil pe traseul TG printr-o scădere în greutate de 1%.

Pierderea totală în greutate suferită de această probă de cenușă a fost de 5% (25 mg).

c. Analiza chimică a probelor de cenușă din cele două zone este prezentată în tabelul 6 în care se evidențiază calitativ și cantitativ elementele majore și cele de urmă, precum și elementele detectate numai calitativ.

**Tabelul 6**
ANALIZA CHIMICĂ A PROBELOR DE CENUȘĂ
DIN CELE DOUĂ ZONE STUDIATE, %

| Element | Paroșeni | Doicești | Observații |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 2 | 3 |
| $SiO_2$ | 40,12 | 42,51 | Elemente majore |
| $Al_2O_3$ | 20,86 | 18,66 | |
| $Fe_2O_3$ | 10,86 | 8,43 | |
| FeO | 0,58 | 0,093 | |
| CaO | 15,85 | 18,21 | |
| $Na_2O$ | 0,91 | 1,08 | |
| $K_2O$ | 1,33 | 2,31 | |
| $P.C^x$ | 5,50 | 4,20 | |
| MgO | 1,17 | 2,04 | |
| $TiO_2$ | 0,66 | 0,01 | |
| $P_2O_5$ | 0,01 | 0,01 | Elemente de "urmă" |
| Ni | 0,012 | 0,003 | |
| V | 0,009 | 0,0065 | |
| Pb | 0,0045 | 0,0022 | |
| Zn | 0,018 | 0,011 | |
| Co | 0,004 | 0,0018 | |
| Cr | 0,02 | 0,007 | |
| Cu | 0,0035 | 0,002 | |
| B | 0,0045 | 0,0022 | |
| $Y_2O_3$ | | 0,006 | |
| U | 0,005 | 0,005 | |
| As, La, Cd, W, Fe, Sb, Bi, Sn, In, Nb, Sc, Be, Mo, Ge, Ag | | | Elemente determinante calitativ |

*Concentrarea și extracția elementelor de urmă*

Testele, care au urmărit concentrarea și extracția elementelor de urmă din cenușile provenite din cele două zone studiate, au fost făcute cu ajutorul următoarelor operații:

- clasare granulometrică - conform tabelului 7 și 8.

**Tabelul 7**

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A CENUȘII DE LA DOICEȘTI

| Nr. sitei | Dimensiunile ochiurilor, mm | Dimensiunea materialului, mm | Produse obținute | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | refuzuri parțiale | | refuzuri cumulate | | treceri cumulate | |
| | | | g | % | g | % | g | % |
| 1 | 1 | +1 | 4 | 0,8 | 4 | 0,8 | 500 | 100,0 |
| 0,63 | 0,63 | 1,00-0,63 | 6 | 1,2 | 10 | 2,0 | 496 | 99,2 |
| 0,315 | 0,315 | 0,63-0,315 | 40 | 8,0 | 50 | 10,0 | 490 | 98,0 |
| 0,2 | 0,200 | 0,315-0,2 | 50 | 10,0 | 100 | 20,0 | 450 | 90,0 |
| 0,1 | 0,100 | 0,2-0,1 | 55 | 11,0 | 155 | 31,0 | 400 | 80,0 |
| 0,063 | 0,063 | 0,1-0,063 | 60 | 12,0 | 215 | 43,0 | 345 | 69,0 |
| | | -0,063 | 285 | 57,0 | 500 | 100,0 | 285 | 57,0 |
| TOTAL | | | 500 | 100,0 | | | | |

**Tabelul 8**

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A CENUȘII DE LA PAROȘENI

| Nr. sitei | Dimensiunea ochiurilor, mm | Dimensiunea materialului, mm | Produse obținute | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | refuzuri parțiale | | refuzuri cumulate | | treceri cumulate | |
| | | | g | % | g | % | g | % |
| 1 | 1 | +1.00 | 34 | 6,8 | 34 | 6,8 | 500 | 100 |
| 0,63 | 0,63 | 1,00-0,63 | 14 | 2,8 | 48 | 9,6 | 466 | 93,2 |
| 0,315 | 0,315 | 0,63-0,315 | 71 | 14,2 | 119 | 23,8 | 452 | 90,4 |
| 0,2 | 0,200 | 0,315-0,200 | 75 | 15,0 | 194 | 38,8 | 381 | 76,2 |
| 0,1 | 0,100 | 0,200-0,100 | 66 | 13,0 | 260 | 52,0 | 306 | 61,2 |
| 0,063 | 0,063 | 0,100-0,063 | 45 | 9,0 | 305 | 61,8 | 240 | 48,0 |
| | | -0,063 | 195 | 39,0 | 500 | 100,0 | 195 | 39,0 |
| TOTAL | | | 500 | 100,0 | | | | |

Analizele elementelor pe fracții granulometrice sunt date în tabelul 9.

- separarea hidrogravitațională a fost efectuată pe o masă de concentrare. Rezultatele separării sunt prezentate în tabelul 10.

**Tabelul 9**

CONȚINUTUL ELEMENTELOR DE URMĂ PE CLASE GRANULOMETRICE PENTRU CELE DOUĂ TIPURI DE CENUȘI

| Zona | Clasa | Ponderea cumulată | | Elemente analizate ppm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | % | Ni | V | Pb | Zn | Co | Cr | Cu |
| Doicești | Proba inițială | - | - | 30 | 65 | 22 | 110 | 18 | 70 | 20 |
| | +1 | 0,8 | 0,8 | 5 | 50 | 11 | 110 | 6 | 45 | 12 |
| | 1-0,63 | 1,2 | 2,0 | 14 | 60 | 30 | 180 | 22 | 80 | 20 |
| | 0,63-0,315 | 8,0 | 10,0 | 60 | 70 | 22 | 150 | 38 | 110 | 23 |
| | 0,315-0,200 | 10,0 | 20,0 | 60 | 90 | 26 | 180 | 34 | 170 | 23 |
| | 0,200-0,100 | 11,0 | 31,0 | 50 | 90 | 22 | 150 | 24 | 150 | 28 |
| | 0,100-0,063 | 12,0 | 43,0 | 50 | 60 | 22 | 80 | 13 | 70 | 23 |
| | -0,063 | 57,0 | 100 | 80 | 100 | 34 | 170 | 40 | 170 | 23 |
| Paroșeni | Proba inițială | - | - | 120 | 90 | 45 | 180 | 40 | 200 | 35 |
| | +1 | 6,8 | 6,8 | 115 | 110 | 22 | 80 | 22 | 200 | 30 |
| | 1-0,63 | 2,8 | 9,6 | 120 | 100 | 45 | 120 | 22 | 200 | 40 |
| | 0,63-0,315 | 14,2 | 23,8 | 120 | 90 | 33 | 120 | 22 | 240 | 30 |
| | 0,315-0,200 | 15,0 | 38,8 | 120 | 80 | 38 | 180 | 28 | 300 | 30 |
| | 0,200-0,100 | 13,2 | 52,0 | 100 | 70 | 30 | 130 | 28 | 200 | 28 |
| | 0,100-0,063 | 9,0 | 61,8 | 120 | 70 | 24 | 100 | 40 | 200 | 25 |
| | -0,063 | 39 | 100 | 120 | 95 | 77 | 230 | 50 | 230 | 30 |

**Tabelul 10**

REZULTATELE SEPARĂRII HIDROGRAVITAȚIONALE PENTRU CELE DOUĂ TIPURI DE CENUȘI

| Fracțiunea | Cenușă Doicești | | Cenușă Paroșeni | |
|---|---|---|---|---|
| | kg | % | kg | % |
| Alimentare | 350 | 100 | 840 | 100 |
| Concentrat | 0,90 | 0,25 | 9,10 | 1,08 |
| Mixt | 4,60 | 1,31 | 3,90 | 0,41 |
| Steril | 344,50 | 98,44 | 827,00 | 98,51 |

Analiza elementelor minore în produsele separate pentru cele două tipuri de cenuși este dată în tabelul 11. Analiza mineralogică și termodiferențială pentru cele trei fracții - concentrat, mixt, steril - nu prezintă diferențe semnificative față de cenușa ca atare.

**Tabelul 11**
CONȚINUTUL ELEMENTELOR DE URMĂ
ÎN PRODUSELE SEPARATE HIDROGRAVITAȚIONAL
PENTRU CELE DOUĂ TIPURI DE CENUȘI

| Tip cenușă | Produs separat | Elemente, ppm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni | V | Pb | Zn | Co | Cr | Cu |
| Doicești | Concentrat | 20 | 70 | 22 | 110 | 15 | 180 | 13 |
| | Mixt | 25 | 70 | 22 | 150 | 18 | 140 | 20 |
| | Steril | 50 | 100 | 30 | 150 | 28 | 140 | 23 |
| Paroșeni | Concentrat | 170 | 60 | 32 | 125 | 40 | 180 | 28 |
| | Mixt | 180 | 70 | 40 | 110 | 52 | 120 | 23 |
| | Steril | 120 | 100 | 27 | 140 | 48 | 240 | 20 |

**Tabelul 12**
ANALIZA ELEMENTELOR DE URMĂ DIN PRODUSELE SEPARATE MAGNETIC
PENTRU CENUȘA DE LA PAROȘENI

| Probă | Elemente, ppm | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | V | Pb | Zn | Co | Cr | Cu | Be |
| Concentrat masă | 180 | 60 | 32 | 125 | 40 | 180 | 28 | - |
| Magnetic 1 | 100 | 15 | 40 | 300 | 24 | 20 | 23 | 5 |
| Magnetic 2 | 180 | 80 | 26 | 90 | 48 | 120 | 28 | 5 |
| Nemagnetic 2 | 100 | 120 | 45 | 150 | 40 | 240 | 28 | - |

- separările magnetice realizate doar pe cenușa de la Paroșeni și analizate conform tabelul 12, nu prezintă o concentrare semnificativă, iar valorile elementelor de urmă rămân în domeniul g/t.

**Concluzii**

Din punct de vedere mineralogic cenușile studiate sunt alcătuite în cea mai mare parte dintr-o masă vitroasă, materie organică și foarte puține minerale distincte. Acest lucru este dovedit și de analiza termodiferențială și se datorează arderii incomplete a cărbunelui în cuptoare la peste 1000°C.

Cercetările efectuate confirmă teoria prezentată de V.Goldschmit prin care plantele sunt cele care prin cicluri repetate concentrează aceste elemente de urmă, ce nu au decât un rol de balast în hrănirea lor.

Testele de concentrare și extracție a elementelor de urmă pentru cenușile din cele două zone studiate au arătat că nici una din metodele de concentrare folosite nu au dat rezultate. Deci, nici o metodă clasică de concentrare valabilă pentru minereuri nu a rezultat a fi aplicabilă la cenuși. Acest lucru certifică faptul că elementele de urmă se găsesc împrăștiate în mod uniform în toate clasele granulometrice, în toate fracțiile indiferent de densitatea acestora sau proprietățile lor magnetice.

**Bibliografie**

1. GOLDSCHMIT,V.M., Uber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen Producten, Nachr. Ges. Wiss.Gottingen, Mathphysik.Klasse, 1930
2. x x x Contribuţii la cunoaşterea elementelor rare şi disperse conţinute în cărbunii din Valea Jiului. Revista Minelor nr.5, 1967
3. x x x Fourth International Ash. Utilisation Symposium, Saint Louis, 1976
4. HARVEY, I. şi alţii, Sampling and Analysis of Emission from F.B.C. - Processes, Analytical Methods for Coal and Coal Products, II, Chap. 35, Academic Press, N.Y., 1978
5. KALETA,P. şi TOMZA,U., Trace Elements in Size-Fractionated coal ash from two Polish Power plants, Journal of Radioanalitycal and Nuclear Chemistry, **121**, nr. 2, 1988, p. 237

Intrat în redacţie : 8 V 1996

# Recenzie

M. NEGULESCU (coordonator), L. VAICUM, C. PĂTRU, S. IANCULESCU, G. BONCIU şi O. PĂTRU: **Protecţia mediului înconjurător**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1995, 203 p.

Omul, prin întreaga sa activitate, are un impact negativ asupra mediului. Orice acţiune umană şi, mai ales, societatea industrializată dezorganizează mediul, producând deşeuri, poluare, într-un cuvânt, haos. În prezent, problema numărul unu care frământă omenirea este protecţia mediului înconjurător sau, mai precis, refacerea şi conservarea a ceea ce a mai rămas neatins de mâna omului. Protecţia mediului este o ştiinţă interdisciplinară la care participă nu numai specialişti, dar şi persoane din diferite domenii de activitate. Ştiinţa protecţiei mediului a apărut după Conferinţa Naţiunilor Unite pentru Mediul Înconjurător, care a avut loc în 1972 la Stockholm. Tot atunci a luat naştere Forumul Mondial care se ocupă de protecţia mediului: Programul Naţiunilor Unite pentru Mediu, pe scurt PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environment) sau UNEP (United Nations Environment Programme). În 1973 s-a înfiinţat în România *Consiliul Naţional pentru Protecţia Mediului Înconjurător*, cu obiective similare UNEP.

Lucrarea, după o introducere, este structurată în şapte capitole.

În introducere, printre altele, se explică diferenţa dintre ecologie şi ştiinţa protecţiei mediului. În timp ce ecologia, ca parte a biologiei, studiază interdependenţa mediului cu fiinţele vii (fără să recomande măsuri tehnice pentru protecţia mediului), protecţia mediului este o ştiinţă interdisciplinară care studiază interdependenţa între mediu, pe de o parte, şi fenomenele, procesele naturale şi artificiale (ca, de exemplu, degradarea stratului de ozon, efectul de seră, degradarea solului prin eroziune etc.) şi fiinţele vii, pe de altă parte, precum şi luarea de măsuri pentru prevenirea şi eliminarea acestora.

În primul capitol, biosfera, sunt tratate componentele biosferei, ecosistemele şi biodiversitatea. Cel de-al doilea capitol se ocupă de factorii de mediu – apă, aer şi sol. Cel de-al treilea capitol are ca subiect substanţele chimice toxice, în special pesticidele. Capitolul al patrulea are ca temă reziduurile solide şi reziduurile periculoase, reziduurile solide orăşeneşti şi reziduurile radioactive. Condiţiile umane, sănătatea sunt descrise în capitolul al cincilea, care cuprinde ca subcapitole: populaţia şi sănătatea umană, habitatul uman, urbanizarea şi mediul, sănătatea şi factorii de mediu, sănătatea şi hrana, protecţia consumatorilor.

În capitolul al şaselea, sistemul de supraveghere-observare (monitoring) a mediului, sunt prezentate sistemul global de monitoring al mediului (GEMS), monitoringul global al poluării mediului (IGMB), sistemele naţionale globale de monitoring ale mediului şi Monitoringul naţional de fond global integrat al poluării mediului (ambele la nivelul României), subsistemul naţional pentru apă, aer, sol, prelucrarea şi folosirea datelor de bază, studii de impact. Ultimul capitol, al şaptelea, se preocupă de educaţie şi învăţământ.

La fiecare capitol este indicată bibliografia, iar la sfârşitul lucrării bibliografia generală.

Lucrarea este un manual cu caracter general, care, într-un număr restrâns de pagini, caută să prezinte toate aspectele legate de protecţia mediului. Din acest punct de vedere, lucrarea reprezintă o noutate atât pe plan naţional, cât şi mondial.

Prin tematica sa se adresează, deopotrivă, profesorilor, studenţilor din facultăţile tehnice, cât şi celor interesaţi în cunoaşterea protecţiei mediului.

C.-A. Cociaşu

IOAN BERDAN
NICOLAE CALU
CRINA-IOANA BERDAN

# Caracterizarea fizico-chimică a unor oxizi de plumb

C.Z.: 546.819.817

*The work presents a series of comparative data concerning the structures and the properties of lead (II) oxides, obtained by thermal decomposition of lead hydroxide. The studies carried by pH-metric, spectral and derivatographic methods, as well as those based on chemical activity and specific surface determinations allowed us to evaluate some physical and chemical parameters of prime importance in the use lead(II) oxides as raw material for the production of electrochemically active mass.*

Oxizii de plumb, alături de materialele oxidice ale altor metale, prezintă o serie de proprietăți fizice, chimice și electrochimice care fac posibilă utilizarea lor în tehnică și în practica chimică.

Dintre materialele oxidice ale plumbului, se remarcă în primul rând cele trei tipuri extreme de oxizi: PbO, $Pb_3O_4$ și $PbO_2$, care se formează în sistemul de reacție Pb-$O_2$ sau care rezultă prin descompunerea termică a unor compuși (carbonat, hidroxid, oxalat, nitrat etc).

În afara celor 3 oxizi, în sistemul Pb-$O_2$ se formează, adesea, numeroase faze nestoichiometrice, la care se adaugă formele alotropice, α și β. În general, formele α sunt varietăți stabile la temperaturi joase, iar formele β sunt stabile la temperaturi înalte.

De cele mai multe ori, oxidul de plumb(II), cu varietățile sale cristaline, constituie punctul de plecare în vederea obținerii celorlalți oxizi. În acest sens, cunoașterea particularităților structurale ale celor două forme, a condițiilor echilibrului dintre acestea cât și posibilităților lor de interconversie, prezintă importanță în evoluția ulterioară a unor sisteme oxidice mai complexe, așa cum sunt cele de tipul maselor electrochimic active utilizate în structura acumulatorului cu plumb.

În principiu, oxidul de plumb (II) se obține prin oxidarea directă a plumbului metalic cu oxigen (aer). În funcție de temperatura, la care operează procesul respectiv, se cunosc 3 variante [1]:

a) procese care au loc la temperaturi joase, sub punctul de topire a plumbului;

b) procese care au loc la temperaturi moderate, la valori ce se situează între temperatura de topire a plumbului și cea a oxidului de plumb; este cazul procedeului Barton [2] și variantele acestuia;

c) procese care au loc la temperaturi înalte, peste temperatura de topire a oxidului de plumb (II).

Dintre acestea, mult utilizate sunt variantele ce operează la temperaturi moderate, când oxidarea plumbului are loc într-un reactor încălzit, în prealabil, la 320°C în care este introdus plumbul topit și un curent de aer. Gradul de oxidare a plumbului se situează în domeniul 70-82 %. Deoarece reacția de oxidare a plumbului este exotermă, aceasta decurge ulterior în regim autoterm(400°C), iar produsul final (praf de plumb) conține un amestec de α-PbO, β-PbO și plumb metalic neoxidat. De menționat că în metoda de oxidare a plumbului pe cale uscată (procedeul Barton), se operează la circa 400°C, deci la o temperatură care corespunde echilibrului dintre cele două forme α și β, dar mai curând în domeniul de stabilitate a formei β. Compoziția produsului final, care se obține la temperatura ordinară, depinde de condițiile de răcire, de dimensiunile, forma și gradul de ordonare ale cristalelor varietății β, formată la temperatură înaltă. O răcire rapidă tinde să conserve forma β-PbO, în stare metastabilă. Din contră, o racire lentă favorizează formarea varietății α-PbO, forma termodinamică stabilă la temperatură ordinară.

Chim. IOAN BERDAN, chim. NICOLAE CALU, chim.CRINA IOANA BERDAN, Universitatea "Al.I.Cuza" Iași. Facultatea de Chimie

Compoziția eterogenă a produsului final se datorează astfel celor două forme alotropice ale PbO: o formă tetragonală, α-PbO, de culoare roșie, stabilă până la 488,5°C și cea de a două β-PbO, de culoare galbenă (ortorombică), stabilă la temperaturi de peste 488,5°C. Structura cristalină diferită a celor două forme determină o serie de proprietăți fizice, chimice și electrochimice diferite.

**Partea exeperimentală**

Cele două varietăți alotropice ale PbO, forma tetragonală (roșie) și cea ortorombică (galbenă), supuse analizei, au fost obținute prin calcinarea hidroxidului de plumb(II). În acest scop, se precipită mai întâi hidroxidul de plumb prin reacția dintre o sare solubilă de plumb(nitrat sau clorură) cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu. După filtrarea, spălarea și uscarea precipitatului, acesta se calcinează moderat, la temperatură corespunzătoare formării celor două forme alotropice; descompunerea hidroxidului începe la circa 200°C și se definitivează la circa 540°C, iar punctul de tranziție a celor două forme $\alpha \leftrightarrow \beta$ este 488,5°C.

Descompunerea termică a hidroxidului de plumb, cât și proprietățile celor două forme de PbO, au fost studiate prin metode derivatografice, *p*H-metrice, spectrale și prin determinări de activitate chimică și de suprafață specifică $S_{BET}$.

Analiza derivatografică a fost efectuată cu ajutorul unui derivatograf tip Erdely-Erdely Paulik MOM pe probe de 50 mg, în intervalul de temperatură 20-600°C. Proprietățile acido-bazice ale celor două forme de PbO au fost urmărite prin titrarea suspensiilor lor apoase cu o soluție de acid sulfuric; determinările de *p*H au fost realizate cu un *p*H-metru tip Radelkis (Ungaria). Spectrele de absorbție în infraroșu au fost obținute cu un aparat tip Perkin-Elmer 325. Activitatea chimică a oxizilor de plumb(II) a fost determinată prin măsurarea volumului de oxigen degajat în reacția dintre PbO și apă oxigenată[3]. Suprafața specifică, $S_{BET}$, a particulelor de PbO a fost calculată printr-o metodă gravimetrică ce se bazează pe capacitatea oxizilor de plumb(II) de a adsoarbe vapori de apă.

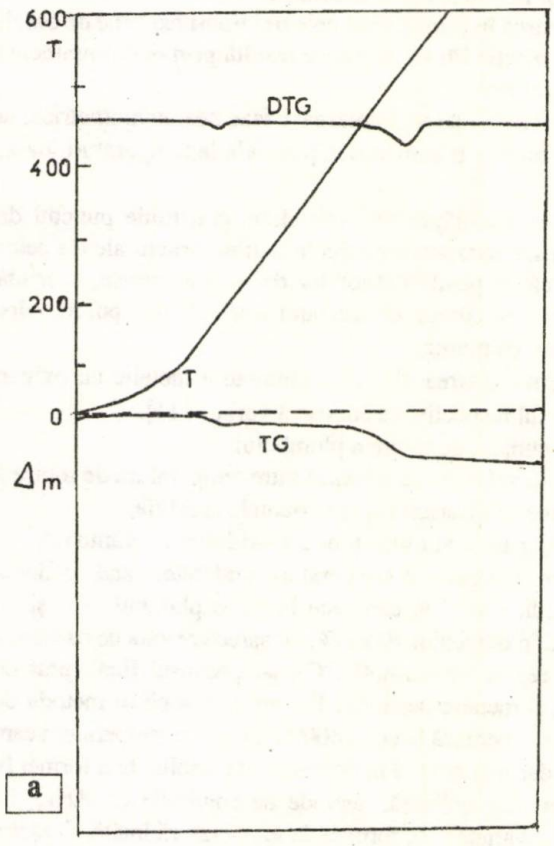
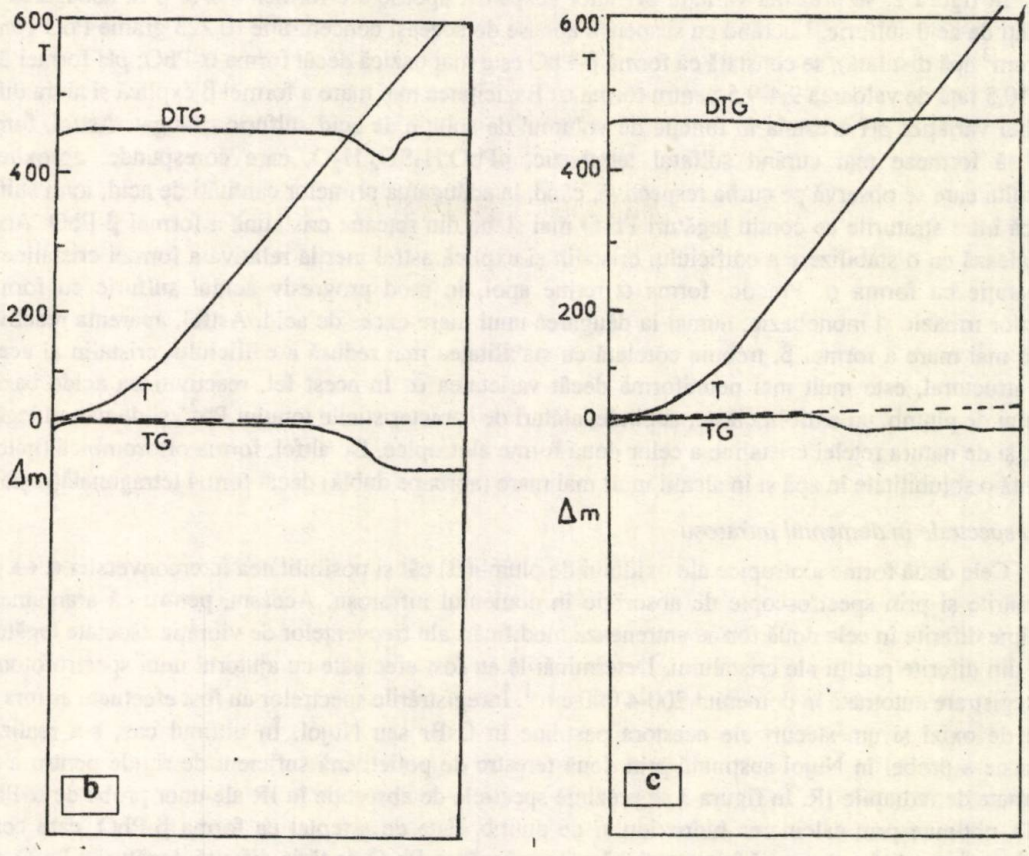



Fig.1. Derivatogramele obținute pe probe de hidroxid de plumb:
*a* - probă inițială;
*b* - probă încălzită la 250°C;
*c* - probă calcinată la 550°C

**Rezultate și discuții**

*Comportarea termică a hidroxidului de plumb*

Degradarea termică a hidroxidului de plumb, sub forma sa inițială(proaspăt preparat și uscat în exicator pe acid sulfuric) cât și calcinat, în prealabil, la 250°C, respectiv 550°C (cele două temperaturi corespunzând domeniilor de stabilitate a celor două forme cristaline), comportă diferite etape de pierdere a apei. Astfel, derivatograma obținută pe produsul inițial (fig. 1a) indică o primă etapă de pierdere a apei în domeniul de temperatură 200-225°C (1,6 %) și o a doua etapă în intervalul 453-537°C (7,4 %). Pierderea totală este de 9 %. Astfel, în prima etapă, are loc pierderea apei legată fizic iar diferența dintre pierderea totală și cea inițială corespunde cu valoarea teoretică de 7,4 % la transformarea hidroxidului de plumb în oxid de plumb. Acest comportament se regăsește și pe derivatogramele înregistrate pe probe de hidroxid de plumb tratate termic la 250°C (fig. 1b), respectiv 550°C (fig. 1c). Pentru proba tratată la 250°C, pierderea în greutate de la 460-530°C corespunde procentului de apă din $Pb(OH)_2$, de circa 7,4 %, iar pentru proba calcinată la 550°C (forma ortorombică-galbenă a PbO) pierderea foarte mică în greutate (sub 0,5 %) se datorează, probabil, apei reținute în rețeaua cristalină mai puțin unitară a formei ortorombice de PbO. În toate cazurile, curbele DTG permit evidențierea satisfăcătoare a etapelor menționate.




*Proprietățile acido-bazice ale formelor cristaline de oxid de plumb(II)*

Datorită structurii cristaline diferite, cele două forme alotropice de PbO se deosebesc prin reactivitatea lor acido-bazică. Deoarece în industria acumulatorilor cu plumb, oxidul de plumb servește ca punct de plecare în obținerea maselor electrochimic-active, care sunt constituite, în principiu, dintr-un amestec de plumb metalic și sulfați bazici de plumb, cu compoziții diferite [4], proprietățile acido-bazice ale oxidului de plumb au fost urmărite prin determinarea *p*H unor amestecuri $PbO_T$ - $H_2SO_4$ și $PbO_O$-$H_2SO_4$ (*T* = forma tetragonală, *O* = forma ortorombică). În aceste condiții, în funcție de raportul molar $PbO/H_2SO_4$, se poate evidenția - pentru fiecare formă cristalină de oxid de plumb, formarea sulfaților *mono-*, *di-*, *tri-*, și *tetra-* bazic de plumb. În acest scop, s-au titrat suspensii apoase de oxizi de plumb cu o soluție apoasă de acid sulfuric.

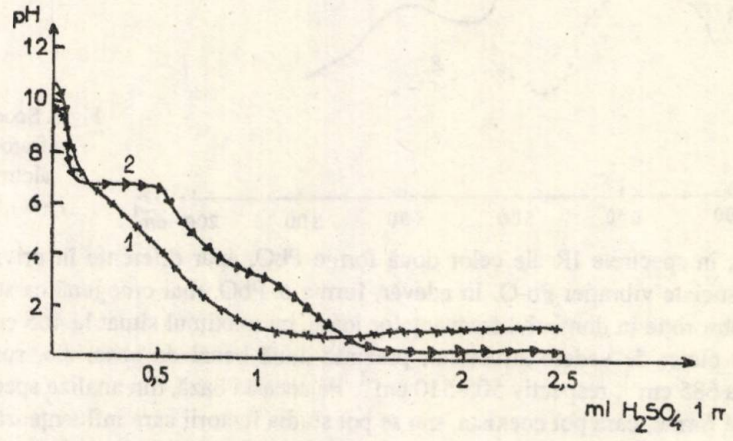



Fig.2. Variația *p*H unor suspensii apoase de oxid de plumb(II) la adăugarea de soluție de acid sulfuric; *1* - α-PbO; *2* - β- PbO

În figura 2, se prezintă variația *p*H unor suspensii apoase ale formelor α și β la adăugarea unor cantități de acid sulfuric. Lucrând cu suspensii apoase de aceeași concentrație (0,223 grame PbO conținut în 25 $cm^3$ apă distilată), se constată că forma β-PbO este mai bazică decât forma α-PbO; *p*H formei β este 10,4-10,5 față de valoarea 9,4-9,5 pentru forma α. Bazicitatea mai mare a formei β explică și alura diferită a curbei variației *p*H acesteia în funcție de volumul de soluție de acid sulfuric adăugat. Astfel, forma β tinde să formeze mai curând sulfatul tetrabazic, $4PbO.H_2SO_4.H_2O$, care corespunde, aproximativ, palierului care se observă pe curba respectivă, când, la adăugarea primelor cantități de acid, ionii sulfat se fixează între straturile ce conțin legături Pb-O mai slabe din rețeaua cristalină a formei β-PbO. Aceasta echivalează cu o stabilizare a edificiului cristalin și explică astfel inerția relativă a formei cristaline β în comparație cu forma α. Practic, forma α reține apoi, în mod progresiv acidul sulfuric cu formarea sulfaților tribazic și monobazic, numai la dăugarea unui mare exces de acid. Astfel, aparenta reactivitate bazică mai mare a formei β, trebuie corelată cu stabilitatea mai redusă a edificiului cristalin al acesteia care, structural, este mult mai neuniformă decât varietatea α. În acest fel, reactivitatea acido-bazică a oxidului de plumb, un amfolit clasic, depinde, alături de caracteristicile ionului $Pb^{2+}$ și de natura legăturii Pb-O, și de natura rețelei cristaline a celor două forme alotropice. De altfel, forma ortorombică (galbenă) prezintă o solubilitate în apă și în alcalii mult mai mare (aproape dublă) decât forma tetragonală(roșie).

*Studii spectrale în domeniul infraroșu*

Cele două forme alotropice ale oxidului de plumb(II) cât și posibilitatea interconversiei α ↔ β pot fi urmărite și prin spectroscopie de absorbție în domeniul infraroșu. Aceasta, pentru că aranjamentele cristaline diferite în cele două forme antrenează modificări ale frecvențelor de vibrație asociate legăturilor Pb-O din diferite poziții ale cristalului. Determinările au fost efectuate cu ajutorul unui spectrofotometru cu înregistrare automată în domeniul 200-4 000 $cm^{-1}$. Înregistrările spectrelor au fost efectuate asupra unor probe de oxizi și amestecuri ale acestora pastilate în CsBr sau Nujol. În ultimul caz, s-a realizat, o suspensie a probei în Nujol susținută prin două ferestre de polietilenă suficient de rigide pentru a nu fi deformate de radiațiile IR. În figura 3 se prezintă spectrele de absorbție în IR ale unor probe de α-PbO și β-PbO, obținute prin calcinarea hidroxidului de plumb. Este de așteptat ca forma β-PbO, care conține lanțuri, ce formează o structură în straturi, să posede legături Pb-O de tărie diferită: legăturile Pb-O dintr-un lanț sunt mult mai puternice decât cele dintre straturi.

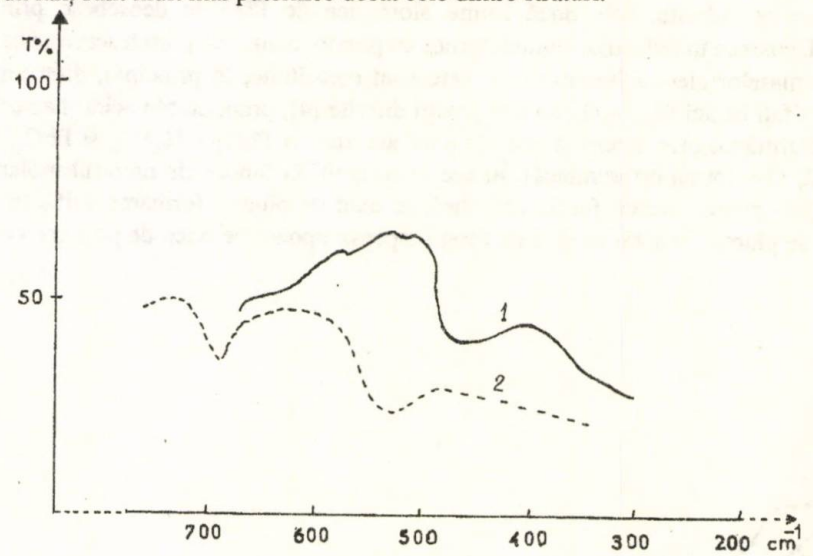



Fig.3. Spectre de absorbție în infraroșu ale formelor alotropice de PbO: *1* - α - PbO; *2* - β-PbO

În acest fel, în spectrele IR ale celor două forme PbO, apar diferențe în privința absorbției și a poziției benzilor asociate vibrației Pb-O. În adevăr, forma α-PbO, mai omogenă ca structură, prezintă o singură bandă de absorbție în domeniul frecvențelor joase, cu maximul situat la 465 $cm^{-1}$. Forma β-PbO, mai eterogenă din punct de vedere structural, prezintă două benzi de absorbție, suficient de nete, cu maximele situate la 685 $cm^{-1}$, respectiv 505-510 $cm^{-1}$. Pe această bază, din analiza spectrelor în IR, se pot identifica cele două forme, care pot coexista, sau se pot studia factorii care influențează echilibrul α ↔ β. În experimentele de laborator, cele două forme de PbO au fost spuse unor tratamente hidrotermale prin încălzirea suspensiilor lor apoase de diferite concentrații, în intervalul de temperatură 30-100°C. Deoarece diferența dintre entalpiile de formare a celor două forme este relativ mică, de circa 1,7 kJ/mol, diferiți factori, ca de exemplu: temperatura, regimul de agitare, durata încălzirii, prezența unor

impurități, pot provoca conversia formei α în forma β sau invers. În cazul nostru, se constată că prin încălzire în domeniul 30-100°C, forma β trece în forma α. Acest lucru este evidențiat de spectrele de absobție în IR obținute asupra produșilor filtrați și uscați după tratamentul hidrotermal. În figura 4 se prezintă spectrele obținute asupra unui amestec echimasic de α-PbO + β-PbO, tratate hidrotermal la 50°C și respectiv 100°C. Pentru proba încălzită la 50°C, conversia β → α este parțială, întrucât în spectrul amestecului de oxizi se mai regăsește banda de absorbție caracteristică formei β situată la 685 $cm^{-1}$, alături de banda de la 505-510 $cm^{-1}$, care se suprapune parțial cu banda de absorbție a formei α de la 465 $cm^{-1}$. În schimb, în spectrul amestecului tratat la 100°C, se regăsește numai o singură bandă de absorbție, cea de la 465 $cm^{-1}$, caracteristică formei α-PbO.

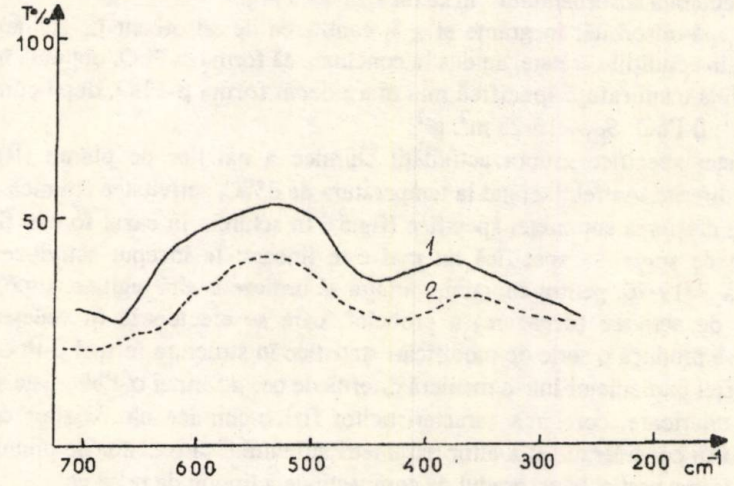



Fig. 4. Spectre de absorbție în infraroșu ale unor amestecuri de (α + β) PbO tratate hidrotermal: *1* - *t*=50°C; *2* - *t*=100°C

*Determinări de activitate chimică și de suprafață specifică*

Formele active de materiale oxidice, printre care și oxizii de plumb, pot fi caracterizate prin parametrii de activitate chimică și suprafața specifică a particulelor, $S_{BET}$. Activitatea chimică se poate determina experimental printr-o serie de reacții chimice cu reactivi adecvați, cu care materialul oxidic reacționează fie ca oxidanți, fie cu rol de catalizatori. În cazul oxizilor de plumb, una din metodele cele mai utilizate se bazează pe reacția lor cu apă oxigenată în cursul căreia are loc descompunerea catalitică a apei oxigenate cu degajarea unui volum corespunzător de oxigen molecular care va sta la baza calculului activității chimice a PbO [5]. Practic, o cantitate cântărită de oxid, "*a*" grame(0,1-0,2 g) reacționează, în suspensie apoasă, cu un exces de apă oxigenată de concentrație 5-10 %. Sistemul de reacție evoluează cu agitarea continuă a amestecului. În final, se măsoară volumul de oxigen degajat ($V$, $cm^3$) care este adus apoi în condiții normale($V_0$, $cm^3$ $O_2$, TPN). Activitatea chimică se calculează cu ajutorul reacției:

$$A = \frac{(P-p)\cdot V\cdot T_o}{P_o\cdot T\cdot a\cdot t}, cm^3\cdot g^{-1}(min)^{-1}$$

în care:

$V$ - este volumul de oxigen măsurat în condițiile experimentale;

$V_0$ - volumul de oxigen în condiții TPN;

$P$ - presiunea atmosferică;

$p$ - presiunea de vapori a apei la temperatura la care se face determinarea $T_0$=273+25°K;

$a$ - cantitatea de probă în grame;

$t$ - timpul de reacție exprimat în minute.

În determinările practice de activitate chimică, ale celor două forme de PbO, s-au obținut valori situate în domeniile:

α - PbO : $A$ = 1-2,5 $cm^3$ $O_2$/g. min;

β - PbO : $A$ = 2-4 $cm^3$ $O_2$/g. min.

Evident că valorile diferite ale activității celor două forme cristaline de PbO, corelate cu bazicitatea lor, se datorează și gradului de dispersie a particulelor, respectiv suprafața specifică $S_{BET}$.

În acest scop, suprafața specifică a fost determinată printr-o metodă gravimetrică care constă în suspendarea adsorbantului (oxid de plumb) de brațul unei balanțe de adsorbție și măsurarea directă, în vid, a creșterii în greutate a acestuia, la diferite presiuni, realizate prin introducerea vaporilor de apă cu rol de adsorbant pe suprafața materialului adsorbant [6].

În condițiile unei adsorbții monomoleculare, cu atingerea unei adsorbții limită, suprafață specifică $S_{BET}$, se calculează cu ajutorul relației:

$$S_{BET} = 10^{-17} \cdot \frac{a_m}{M} \cdot N \cdot A^x, \frac{m^2}{kg}$$

unde:

$a_m$ este cantitatea de substanță adsorbită/cantitatea de adsorbant (kg/kg);

$M$ = masa moleculară a adsorbantului (în cazul apei $M$=18);

$N$ = numărul lui Avogadro;

$A^x$ = suprafața specifică moleculară a adsorbantului - în cazul apei 12,5 Å$^2$;

$X/g = a_m$ ($X$= cantitatea de apă adsorbită, în grame și $g$ = cantitatea de adsorbant în grame). Determinările de suprafață specifică, în condițiile arătate, au dus la concluzia că forma α-PbO, obținută în diferite condiții de temperatură, prezintă o suprafață specifică mai mare decât forma β-PbO, după cum urmează : α-PbO; $S_{BET}$: 5-10 m$^2$ . g$^{-1}$; β-PbO: $S_{BET}$:15-25 m$^2$. g$^{-1}$.

În privința influenței suprafeței specifice asupra activității chimice a oxizilor de plumb (II), experimental se constată comportări diferite. Astfel, lucrând la temperatura de 25°C, activitatea chimică a formei α-PbO crește proporțional cu creșterea suprafeței specifice (fig.5). În schimb, în cazul formei β-PbO, dependența activității chimice de suprafața specifică nu mai este lineară; la început activitatea chimică crește atingând un maxim la $S$=19-20, pentru ca, apoi, variația să urmeze o altă legitate (fig.6). Este foarte posibil ca în procesele de activare (degazare) a probelor, care se efectuează în vederea determinării suprafeței specifice, să se producă o serie de modificări statistice în structura formei β-PbO, care afectează centrii activi ai suprafeței particulelor într-o manieră diferită de cea a formei α-PbO. Este și motivul pentru care, în cercetările ulterioare, corelarea caracteristicilor fizico-chimice ale oxizilor de plumb trebuie să se bazeze pe luarea în considerație și a altor parametri structurali ai oxizilor de plumb cum ar fi: dimensiunile particulelor, forma particulelor, gradul de compactitate a tipului de rețea etc.

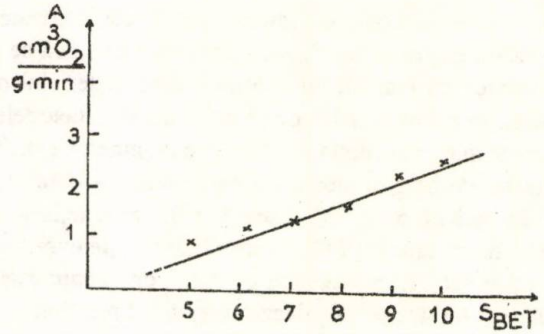



Fig.5. Variația activității chimice a formei α-PbO în funcție de suprafața specifică a particulelor

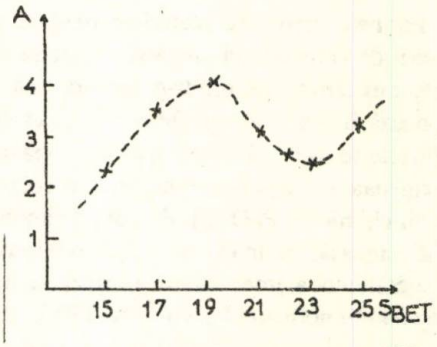



Fig.6. Variația activității chimice a formei β-PbO în funcție de suprafața specifică a particulelor

## Concluzii

Cele două forme cristaline (α și β) ale oxidului de plumb(II) prezintă o serie de proprietăți fizice și chimice diferite, pe baza cărora se poate identifica și doza atât varietatea tetragonală(α) cât și cea ortorombică(β). Structura cristalină mai neuniformă a varietății β în raport cu a celei α explică și diferențele observate în privința proprietăților bazice, a celor spectrale, a activității chimice și suprafeței specifice ale celor doi alotropi. În acest fel se deschid noi posibilități de corelare a parametrilor fizico-chimici cu implicații în performanțele oxidului de plumb(II) utilizat ca punct de plecare în vederea obținerii maselor electrochimic active din construcția acumulatorului cu plumb.

## Bibliografie

1. BROWN, H. E., Lead Oxyde. Properties and Applications, First Edition, 1985. Publisched by ILZRO, New-York
2. BROCKMANN, K.H., J. Power, Sourc., **23**, 1988, p. 8791
3. CLARK,G., și TYLER,W., J.Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 58
4. HILL,R.J., FOXWORTHY, A.M. și WHITE,R.J. J. Power Sourc., **32**, 1990, p. 315
5. CLARK,G. și KERN, S., J.Amer.Chem. Soc., **64**, 1942, p. 1637
6. BARRER,R.M., BUSER, W. și GRÜTER,W.F., Helv. Chim. Acta, **39**, 1956, p. 518

Intrat în redacție : 22 III 1994

AURELIA VASILE
EVELINE POPOVICI
MIHAI CRUCEANU

# Proprietăţi electrocatalitice ale zeoliţilor sintetici

## II. Reducerea oxigenului pe zeoliţi NaX

C.Z.: 661.183.48

*The authors have studied the possibilities of using the NaA and NaX zeolite molecular sieves as gas cathodes for methanol - oxygen combustion cell. The above mentioned molecular sieves present notable electrocatalytical activity for oxygen reduction and, the results obtained allowed to indicate a working mechanism of the gas cathodes made up of molecular sieves. Some correlation between the electrical charcateristics of the cell and structural properties of the employed zeolites have been reported.*

Deşi zeoliţii constituie astăzi un domeniu atractiv pentru cercetarea fundamentală şi aplicativă, există încă unele aspecte, cum ar fi proprietăţile electrocatalitice, insuficient studiate [1-4].

În acelaşi timp fenomenele de suprafaţă din zona de contact triplu gaz-solid-lichid caracteristic electrozilor de gaz folosiţi în pilele de combustie, cu toate progresele înregistrate [5,6], prezintă aspecte insuficient fundamentate teoretic.

Conjugarea acestor două domenii justifică cercetări referitoare la pile de combustie echipate cu electrozi de gaz confecţionaţi din pulberi zeolitice care oferă avantajul unei microporozităţi reproductibile şi stabile în timp, corespunzătoare cerinţelor impuse de astfel de electrozi.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele unor cercetări referitoare la proprietăţile electrocatalitice ale zeolitului NaX utilizat drept catod de gaz într-o pilă alcalină metanol-oxigen.

Stabilitatea redusă a zeoliţilor NaA şi NaX în mediu puternic alcalin - electrolitul folosit de pilă - este binecunoscută. Pentru a evita degradări şi transformări ale reţelei cristaline, s-a folosit ca electrolit soluţia mamă rămasă la sinteza produselor zeolitice studiate. În scopul asigurării stabilităţii chimice a zeoliţilor cercetaţi faţă de carburantul din pilă, sinteza s-a efectuat în prezenţa metanolului.

Testarea catozilor de gaz a fost efectuată într-o pilă alcalină metanol-oxigen cu anod din sită platinată [1,3].

### Partea experimentală

Fiind cunoscută dependenţa compoziţiei soluţiei mamă de aceea a amestecului iniţial de reacţie, cu scopul ca la sfârşitul cristalizării să se obţină o soluţie mamă cu alcalinitate apropiată de cea a electrolitului pilei de combustie cu metanol, au fost sintetizaţi zeoliţi NaA şi NaX, din medii de reacţii având compoziţiile reprezentate în figura 1.

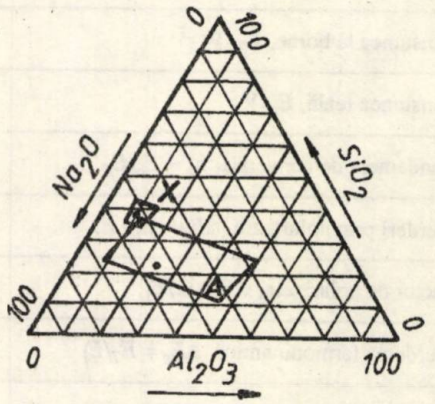



Fig. 1. Domenii de formare şi compoziţii iniţiale folosite la sinteza zeoliţilor NaA şi NaX

Din pulberile microcristaline, analizate structural prin tehnica difracţiei de raze X, s-au confecţionat catozi de gaz pentru pila de combustie, iar soluţiile mamă s-au folosit drept electrolit după adăugare de metanol până la concentraţia 3 M. Un montaj electric simplu (fig. 2) a permis măsurarea intensităţii curentului electric debitat de pilă şi tensiunea de la bornele acesteia.

Dr.chim. AURELIA VASILE, conf.dr.EVELINE POPOVICI şi prof.dr.ing.MIHAI CRUCEANU, Universitatea "Al.I.Cuza", Iaşi. Facultatea de Chimie

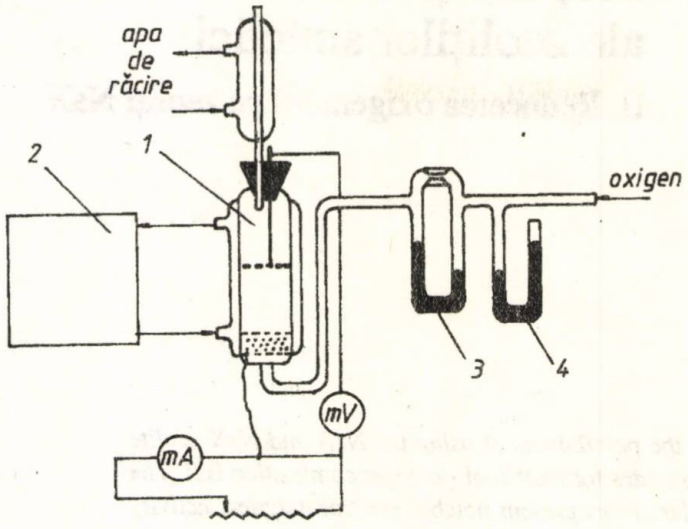



Fig. 2. Montaj pentru măsurarea mărimilor caracteristice pilei alcaline metanol-oxigen:
*1* - pilă de combustie;
*2* - ultratermostat;
*3* - debitmetru;
*4* - manometru

**Rezultate şi discuţii**

Bazat pe proprietăţile electrocatalitice cunoscute ale argintului, primele testări au folosit zeoliţi NaAgA cu diferite grade de schimb ionic şi rapoarte molare $SiO_2/Al_2O_3$ diferite[1].

Interpretarea statistică a rezultatelor a arătat că influenţa conţinutului de Ag din zeolit se află la limita pragului de semnificaţie, fapt care a dus la presupunerea că zeolitul fără Ag ar putea manifesta proprietăţi electrocatalitice la reducerea oxigenului. Pentru verificarea ipotezei, s-au testat zeoliţii NaA şi NaX, iar rezultatele au fost comparate cu rezultatele obţinute în cazul zeolitului NaAgA (tabelul 1).

**Tabelul 1**
CARACTERISTICILE ELECTRICE ALE PILEI CU CATOZI NaA ŞI NaX
COMPARATIV CU CATODUL NaAgA (t = 80°C)

| Caracteristica | NaA | NaX | NaAgA [1] |
|---|---|---|---|
| Tensiunea ideală, $E_i = -\Delta G/zF$, V | 1,207 | 1,207 | 1,207 |
| Tensiunea totală, $E_T = -\Delta H/zF$, V | 1,246 | 1,246 | 1,246 |
| Randament termodinamic, $\eta_T = E_T/E_i$ | 0,968 | 0,968 | 0,968 |
| Tensiunea la borne, $E_0$, $V$ | 0,480 | 0,630 | 1,050 |
| Tensiunea reală, $E_r$, $V$ | 0,480 | 0,520 | - |
| Randament de conversie, $\eta_c = E_0/E_T$ | 0,44 | 0,51 | 0,84 |
| Pierderi prin polarizare, $\Delta E_p = E_i - E_r$ | 0,787 | 0,687 | 0,157 |
| Factor de polarizare, $\mu = \Delta E_p/E_i$ | 0,652 | 0,569 | 0,130 |
| Pierderea termodinamică, $\Delta E_u = E_T/E_i$ | 0,039 | 0,039 | 0,039 |

Randamentele de conversie a energiei chimice în energie electrică, obţinute în cazul catozilor de gaz, confecţionaţi din zeoliţi NaA şi NaX, deşi mici, demonstrează valabilitatea ipotezei referitoare la acţiunea electrocatalitică a acestor zeoliţi.

Caracteristicile electrice ale pilei de combustie dau măsura cantitativă a desfăşurării reacţiilor care au loc la cei doi electrozi (fig. 3).

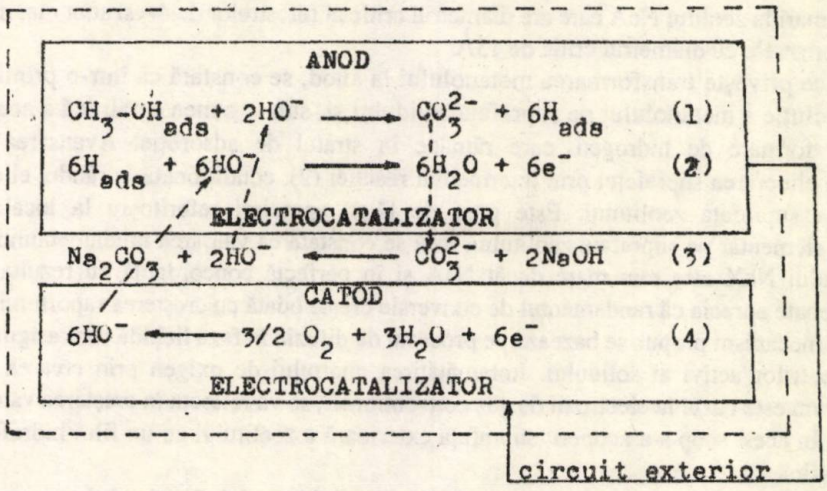



Fig.3. Reprezentarea schematică a interdependenței reacțiilor care au loc într-o pilă alcalină metanol-oxigen

Toate măsurătorile experimentale au fost făcute față de același anod, asupra valorilor caracteristicilor electrice ale pilei acționând astfel numai reacția de reducere a oxigenului de la catod.

Avansarea reacției generatoare de energie electrică (reacția 2) este condiționată de reacția de reducere a oxigenului pe centrii activi ai zeolitului de la catod (reacția 4).

Valorile randamentelor de conversie a energiei chimice în cazul utilizării zeoliților sintetici NaA și NaX drept catozi de gaz pot fi explicate dacă, pentru funcționarea acestora, se admite mecanismul propus în continuare.

Pe suprafața hidrofilă a zeolitului, oxigenul cu care este alimentat catodul nu poate forma sistemul trifazic existent în cazul electrozilor de gaz convenționali, ci numai un sistem bifazic format din catalizator și electrolit în care se găsește dizolvat oxigen (fig. 4).

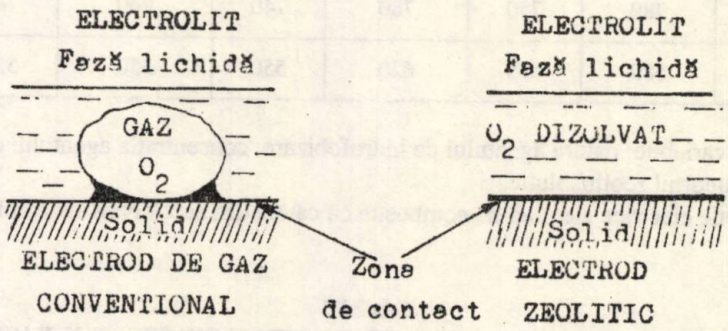



Fig. 4.Reprezentarea schematică a zonei de contact

Diferența dintre zonele de contact ale celor două tipuri de electrozi determină întregul mecanism. Electrolitul pătrunde prin capilaritate în structura poroasă a zeolitului, iar oxigenul dizolvat se deplasează prin difuzie către suprafața solidă unde este adsorbit.

În stratul de adsorbție are loc reacția (4). Prin adsorbția oxigenului în imediata apropiere a suprafeței, concentrația acestuia scade, creându-se un gradient de concentrație care activează difuzia oxigenului din exterior către suprafața zeolitului. Grupările $HO^-$ se desorb și prin difuzie ajung la anod, unde are loc reacția generatoare de energie (2). Pentru reacția care are loc la suprafața internă a cavităților, circulația spre interior și spre exterior este posibilă numai prin "ferestrele" zeolitice, care trebuie să satisfacă necesitățile acestui trafic. În cazul în care acțiunea "ferestrelor" nu stisface traficul, filmul de adsorbție nu mai este alimentat satisfăcător și în imediata apropiere a suprafeței concentrația scade mult sub valoarea de echilibru, fapt care duce la formarea unei pile de concentrație și ca urmare apar pierderile electrice prin polarizare.

În concordanță cu mecanismul propus, din tabelul 1 se observă că pierderile electrice prin polarizare sunt mari la zeolitul NaA care are diametrul critic al ferestrelor de 4Å și sunt mai mici la zeolitul NaX care are ferestrele cu diametrul critic de 13Å.

În ceea ce privește transformarea metanolului la anod, se constată că într-o primă fază are loc adsorbția din soluție a metanolului pe suprafața solidului și, sub acțiunea catalitică a acestuia, are loc reacția (1) cu formare de hidrogen, care rămâne în stratul de adsorbție. Avansarea reacției este condiționată de eliberarea suprafeței prin intermediul reacției (2), condiționată la rândul ei de reacția (4), care are loc la suprafața zeolitului. Este greu de făcut aprecieri referitoare la localizarea actului electrocatalitic elementar pe suprafața zeolitului, însă se constată că valoarea randamentului de conversie în cazul zeolitului NaX este mai mare decât NaA și în perfectă concordanță cu rezultatele publicate anterior[1], se poate aprecia că randamentul de conversie crește odată cu creșterea raportului $SiO_2/Al_2O_3$.

Întregul mecanism propus se bazează pe procesul de difuzie în faza lichidă care asigură alimentarea cu oxigen a centrilor activi ai solidului. Îmbunătățirea aportului de oxigen prin crearea unor bule pe suprafață, așa cum este cazul la electrozii de gaz convenționali, se va reflecta în creșterea valorii curentului debitat de pilă. În acest scop s-a acoperit suprafața exterioară a zeolitului cu un film hidrofob de cauciuc natural sau parafină.

În lipsa unei posibilități de măsură cantitativă a filmului hidrofob de adsorbție, cu scopul de a pune în evidență numai efectul acestuia, experimentarea s-a făcut după un program factorial $2^3$ (tabelul 2).

**Tabelul 2**

PROGRAM EXPERIMENTAL DE HIDROFOBIZARE

| | Parafina | | | | Cauciuc | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C = 0,1 % | | C = 1 % | | C = 0,1 % | | C = 1 % | |
| | S/L=1/5 | S/L=1/10 | S/L=1/5 | S/L=1/10 | S/L=1/5 | S/L=1/10 | S/L=1/5 | S/L=1/10 |
| | $P_{11}$ | $P_{12}$ | $P_{21}$ | $P_{22}$ | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{21}$ | $C_{22}$ |
| $E_o$ | 700 | 780 | 750 | 780 | 740 | 740 | 740 | 960 |
| $E_r$ | 490 | 580 | 625 | 620 | 550 | 350 | 520 | 680 |

S-au luat ca variabile: natura agentului de hidrofobizare, concentrația agentului de hidrofobizare în soluție benzenică, raportul zeolit/soluție.

Caracteristicile electrice ale pilei de combustie cu catozi din zeolit NaX hidrofobizat sunt redate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

CARACTERISTICILE ELECTRICE ALE PILEI DE ELECTROZI DIN ZEOLIT NaX HIDROFOBIZAT

| Caractetistica | NaX hidrofobizat cauciuc | NaX hidrofobizat parafină | NaX |
|---|---|---|---|
| Tensiune la borne, $E_o$, V | 0,960 | 0,780 | 0,520 |
| Tensiune reală, $E_r$, V | 0,680 | 0,620 | 0,520 |
| Intensitate maximă, în zona $B$, mA | 10,0 | 12,0 | 11,0 |
| Pierderi prin polarizare, $\Delta E_p = E_i - E_r$, V | 0,527 | 0,587 | 0,68 |
| Randament de conversie, $\eta_c = E_0/E_T$ | 0,77 | 0,59 | 0,51 |

Se constată că hidrofobizarea a avut rezultate favorabile asupra tuturor caracteristicilor electrice, dar mai ales asupra pierderilor electrice prin polarizare. Se consideră că aceasta se datorează apariției pe suprafața solidă hidrofobă, a microbulelor de oxigen care realizează parțial contactul trifazic solid-lichid-gaz îmbunătățind mult transferul de oxigen, scăzând astfel preponderența procesului de difuzie și mărind viteza reacției.

Creșterea intensității curentului debitat de pilă, ca urmare a hidrofobizării suprafeței exterioare a zeolitului, se consideră ca un argument experimentat în favoarea mecanismului propus pentru electroreducerea oxigenului pe zeoliți.

## Concluzii

Prin folosirea zeoliților sintetici NaA și NaX drept catozi într-o pilă alcalină metanol-oxigen, au fost evidențiate corelații între caracteristicile electrice de funcționare a pilei și unele proprietăți ale acestora.

S-a formulat un mecanism al actului electrocatalitic pe catozi din zeoliți, care este în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

## Bibliografie


1. CRUCEANU, M., POPOVICI, EV. și VASILE, A., Rev.Chim. (București), **32**, nr. 10, 1981, p. 973
2. CRUCEANU, M., POPOVICI, EV. și VASILE, A., Brevet RO 78511
3. CRUCEANU, M., POPOVICI, EV. și VASILE, A., Brevet RO 81348
4. WATANABE, K. și YAGYU, H., Brevet Japonia 6790805
5. POCARD, N.L., ALSMEYER, D.C., McCREERY, R.C., NEEMAN, T.X., și CALLSTROM, M.R., J.Mater, Chem., **2**, nr. 8, 1992, p. 771
6. SAZON,D., ARAULLOC,C., ADAMS, Mc., HAN, B.C., FRANZEN, M.M. și KADISH, K.M., J.Am.Chem. Soc., **112**, 1990, p. 7879


Intrat în redacție: 1 II 1994


# R'97

## RECUPERARE, RECICLARE, REINTEGRARE

## *CONGRES ŞI EXPOZIŢIE*

## *GENEVA, 4-7 FEBRUARIE 1997*

INFORMAŢII CONGRES
**Ms. Maria Bühler**
R'97 Project Manager
c/o LPM Ltd./EWI Ltd.
P.O. Box
CH-8034 ZüRICH
Tel. (+41 1) 385 29 29
Fax (+41 1) 385 26 53

INFORMAŢII EXPOZIŢIE
**Ms. Beatrice Kaech**
Promotion Manager
c/o Orgexpo
P.O. Box 112
CH-1218 Grand-Saconnex
Tel. (+41 22) 761 11 11
Fax (+41 22) 798 01 00

VASILE TEŞCAN
ION ONUŢU
GHEORGHE DUMITRAŞCU
DANIELA APOSTOL

# Studiu comparativ al performanţelor coloanelor de distilare în vid echipate cu talere şi cu umpluturi structurate. I

C.Z.: 66.048.5

*The paper presents the comparative data regarding the fuel oil vacuum distillation columns meant at getting raw materials for the catalytic cracking, both before and after their packing with structured fillings.*
*The main operating parameters, as well as the specific results of the study are presented and studied.*
*The present paper supplies useful information for the modernization of the vacuum distillation columns and, eventually, of the atmospheric ones, too.*

Prin procesul de distililare în vid (DV) se realizează recuperarea unor cantităţi maxime de distilate grele din păcura de distilare atmosferică. Există două categorii importante de instalaţii de distilare în vid: instalaţii pentru fabricarea de uleiuri şi instalaţii pentru obţinerea de materii prime necesare cracării catalice sau hidrocracării [1,2].

Eforturile pentru conservarea energiei au dus la realizarea şi echiparea coloanelor de distilare în vid a păcurii cu pachete de umpluturi, care înlocuiesc talerele. Se pot utiliza umpluturi dispuse dezordonat sau umpluturi structurate, produse de diverse firme: Glitsch, Sulzer, Norton, Nutter [3,5].

Umpluturile structurate prezintă următoarele avantaje: permit mărirea debitelor de prelucrare la aceleaşi diametre ale coloanelor, au o eficacitate de separare mai ridicată pentru aceeaşi înălţime a zonelor de separare, determină o cădere de presiune mult mai mică decât în cazul talerelor. Aceste avantaje permit construirea unor coloane cu diametre şi înălţimi mai mici şi realizarea procesului de distilare la temperaturi mai scăzute, în special în cazul distilării la presiuni reduse.

Utilizarea acestor tipuri de umpluturi la coloanele de distilare atmosferică a permis mărirea debitelor de prelucrare şi îmbunătăţirea gradului de separare între fracţiuni. În cazul coloanelor de distilare în vid, s-a reuşit mărirea randamentului de distilat greu, prin mărirea finalului acestuia. În acelaşi timp, printr-o mai bună separare de reziduu, se realizează şi reducerea conţinutului de metale şi compuşi care produc cocs, efect important pentru protejarea catalizatorilor, în procesele de cracare catalitică şi hidrocracare.

Pentru o coloană existentă de distilare în vid, care permite obţinerea de materie primă pentru instalaţia de cracare catalitică, s-au stabilit condiţiile de operare şi performanţele coloanei după înlocuirea talerelor cu umpluturi structurate de tip Sulzer - Mellapack 250.Y şi 500.Y.

**Date privind materia primă, produsele obţinute şi parametrii de lucru**

Materia primă supusă distilării în vid provine dintr-un ţiţei iranian uşor şi este o păcură cu densitatea $d^{15}_{15} = 0{,}9499$ şi masa moleculară medie $\overline{M} = 500$.

Curbele de distilare PRF şi VE la 760 mm Hg pentru păcura analizată sunt prezentate în tabelul 1.

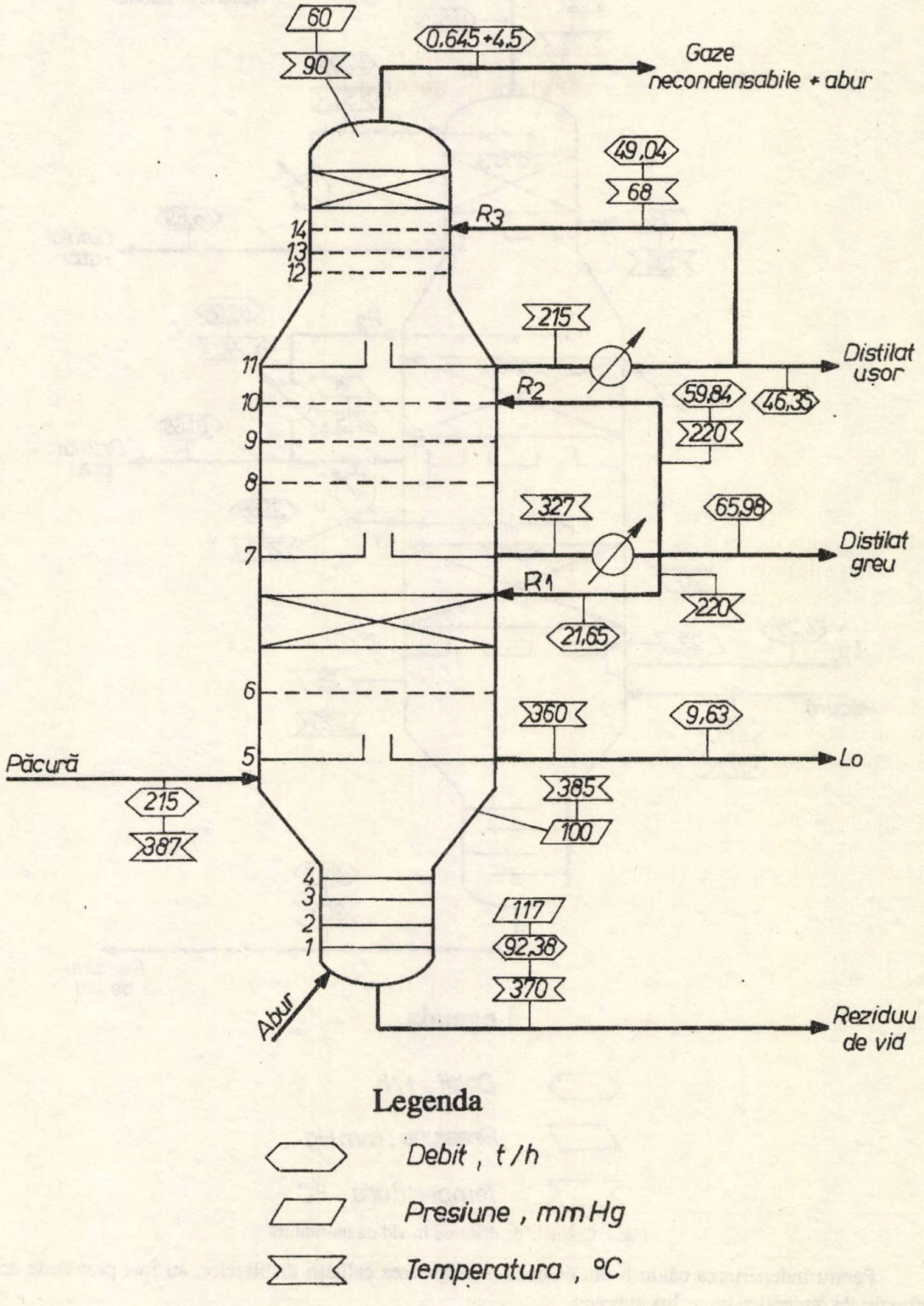
**Tabelul 1**
CURBELE PRF ŞI VE PENTRU PĂCURĂ

| % vol. distilat | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_{PRF}$, °C | 260 | 340 | 427 | 502 | 580 |
| $t_{VE}$, °C | 359 | 395 | 445q | 485 | 540 |

Dr.ing. VASILE TEŞCAN, ing.ION ONUŢU, dr.ing.GHORGHE DUMITRAŞCU, dr.ing.DANIELA APOSTOL, Universitatea Petrol-Gaze, Ploieşti. Facultatea Tehnologia Prelucrării Petrolului şi Petrochimie

Coloana de distilare în vid analizată în ambele variante (cu talere și cu umplutură) permite obținerea de distilat de vid pentru cracarea catalitică și are o capacitate de 215 t/h.

Din punct de vedere al configurației, coloana permite obținerea de distilat ușor, distilat greu și reziduu de vid (fig. 1, 2).




**Legenda**

Debit , t/h

Presiune , mm Hg

Temperatura , °C

Fig.1. Coloana de distilare în vid cu talere

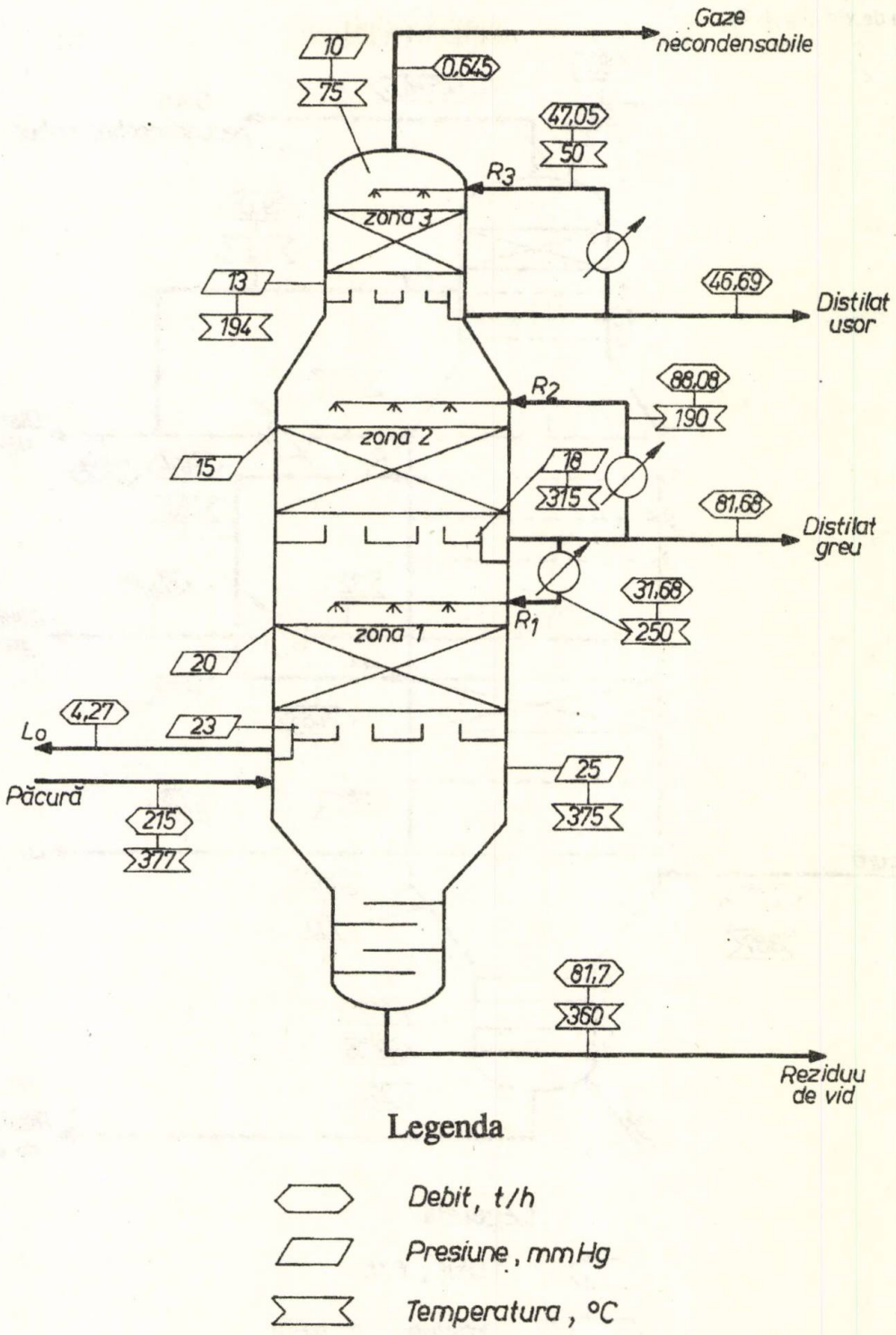



Fig.2. Coloana de distilare în vid cu umplutură

Pentru îndepărtarea căldurii din coloană și asigurarea calității distilatelor, au fost prevăzute două refluxuri de interval și un reflux subrăcit.

În tabelele 2 și 3 sunt prezentate curbele PRF și VE la 760 mm Hg, pentru distilatul ușor și, respectiv, distilatul greu, obținute din păcura supusă studiului. Curbele PRF au fost determinate experimental, iar curbele VE s-au trasat prin metoda Edmister-Okamoto [1].

**Tabelul 2**

CURBELE PRF ŞI VE PENTRU DISTILATUL UŞOR DE VID

| % vol. distilat | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{PRF}$, °C | 260 | 280 | 316 | 351 | 373 | 392 | 400 |
| $t_{VE}$, °C | 320 | 330 | 340 | 355 | 360 | 370 | 380 |

**Tabelul 3**

CURBELE PRF ŞI VE PENTRU DISTILATUL GREU DE VID

| a) Coloana cu talere | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % vol. distilat | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |
| $t_{PRF}$, °C | 400 | 412 | 438 | 461 | 483 | 510 | 525 |
| $t_{VE}$, °C | 450 | 455 | 465 | 475 | 485 | 490 | 495 |
| b) Coloana cu umplutură | | | | | | | |
| % vol. distilat | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |
| $t_{PRF}$, °C | 400 | 415 | 448 | 475 | 502 | 534 | 550 |
| $t_{VE}$, °C | 443 | 445 | 460 | 477 | 485 | 500 | 504 |

Pentru producerea vidului în coloana studiată, se utilizează un sistem de ejectoare dispuse în trei trepte, care realizează la vârful coloanei o presiune de circa 10 mm Hg, prin aspirația gazelor din sistem. Primul ejector aspiră direct din coloană, iar următoarele din condensatoarele de suprafață.

**Tabelul 4**

BILANȚUL MASIC AL COLOANEI DE DISTILARE ÎN VID, CU TALERE

| | Densitate, kg/m$^3$ | Masă moleculară | % vol. | % masă | Debite | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | kg/h | m$^3$/h | kmol/h |
| Gaze, necondensabile | - | 20,5 | - | 0,30 | 645 | - | 31,46 |
| Distilat uşor | 872 | 300,0 | 23,44 | 21,56 | 46354 | 53,16 | 154,51 |
| Distilat greu | 920 | 460,0 | 31,55 | 30,69 | 65984 | 71,72 | 143,44 |
| Supravaporizat, $L_O$ | 937 | 550,0 | 4,52 | 4,48 | 9632 | 10,28 | 17,51 |
| Reziduu | 1003 | - | 40,49 | 42,97 | 92385 | 92,11 | - |
| TOTAL | - | - | 100,00 | 100,00 | 215000 | 227,27 | - |

Coloana de distilare în vid analizată a fost echipată cu trei straturi de umplutură a căror înălțime a fost distribuită astfel: la vârful coloanei un strat de 2000 mm, iar în zonele distilatelor uşor şi greu câte un strat de 1500 mm fiecare (fig.2). Umplutura structurată utilizată a fost de tip Sulzer-Mellapack 250.Y şi 500.Y, realizată din diferite materiale metalice. Pornind de la distilarea PRF a păcurii şi a fracțiunilor distilate considerate, s-au determinat debitele şi principalele caracteristici ale fracțiunilor (tabelele 4 şi 5), folosite în calculele de bilanț masic şi termic, repectiv pentru stabilirea regimului tehnologic al coloanei (fig. 1 şi 2).

**Tabelul 5**

BILANȚUL MATERIAL AL COLOANEI DE DISTILARE ÎN VID CU UMPLUTURĂ

| Produs | % vol. | % masă | Debite | | | Densitate, kg/m$^3$ | Masă moleculară |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | kg/h | m$^3$/h | kmol/h | | |
| Gaze necondensabile | 645 | - | 31,46 | - | 20,5 | - | 0,30 |
| Distilat ușor | 46698 | 53,37 | 155,66 | 875 | 300,0 | 23,5 | 21,72 |
| Distilat greu | 81679 | 88,58 | 185,63 | 922 | 470,0 | 39,0 | 37,99 |
| Supravaporizat, $L_O$ | 4278 | 4,54 | 7,78 | 941 | 550,0 | 2,0 | 1,99 |
| Reziduu | 81700 | 80,65 | - | 1013 | - | 35,0 | 38,00 |
| TOTAL | 215000 | 227,20 | - | - | - | 100,0 | 100,0 |

**Calculul diametrului și al înălțimii coloanelor de distilare în vid cu umplutură structurată**

*Calcul diametrului*

Pentru calculul diametrului și înălțimii coloanei de distilare, este necesară cunoașterea debitelor de vapori și lichid, a temperaturii, presiunii și densității vaporilor și lichidului în zonele respective.

De asemenea, este necesară cunoașterea unor factori caracteristici umpluturilor folosite ca: parametrul de curgere ($\psi$), factorul de încărcare a coloanei ($C_G$).

Secțiunea coloanei se determină prin relația:

$$A_C = \frac{G}{g} = \frac{G}{C_G\sqrt{\rho_G(\rho_L - \rho_G)}}$$

iar diametrul va fi:

$$D_C = \sqrt{\frac{4A_C}{\pi}}$$

În aceste relații:

$A_C$ este secțiunea coloanei, m$^2$;

$G$ = debitul de vapori, kg/h;

$g$ = debitul masic al vaporilor, raportat la secțiunea liberă a coloanei, kg/m$^2$h;

$C_G$ = factorul de încărcare a coloanei, adimensional;

$\rho_G$ = densitatea vaporilor la temperatura și presiunea din zona considerată, kg/m$^3$;

$\rho_L$ = densitatea lichidului la temperatura din zona considerată, kg/m$^3$;

$D_C$ = diametrul coloanei, m.

Factorul de încărcare maximă a coloanei, $C_{Gmax}$, se determină grafic [5] în funcție de parametrul de curgere $\psi$, care se calculează cu:

$$\psi = \frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$$

unde:

$L$ = debitul de lichid, kg/h.

Deoarece graficul corelează $\psi$ cu $C_{Gmax}$ pentru un anumit tip de umplutură (Mellapack 250.Y), pentru alte tipuri de umpluturi, acesta se corelează cu un coeficient $B$.

În practică, valoarea factorului de încărcare $C_G$, se ia 75-85% din valoarea lui $C_{Gmax}$. S-a considerat:

$$C_G = 0,8 \cdot C_{Gmax}$$

Diametrele au fost calculate luând în considerare două tipuri de umpluturi, 250.Y și 500.Y (tabelul 6).

**Tabelul 6**
CALCULUL DIAMETRULUI ŞI AL ÎNĂLŢIMII UMPLUTURII

| Parametri | Zona din coloană | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Lichid ($L$), kg/h | 97207 | 201520 | 93752 |
| Vapori ($G$),kg/h | 226318 | 160790 | 47343 |
| Presiunea $p$, mbar | 26,3 | 23,7 | 17,0 |
| Temperatură, K | 618 | 588 | 467 |
| Masa moleculară | 361 | 346 | 253 |
| Densitate lichid, kg/m$^3$ | 724,7 | 743,0 | 758,0 |
| Densitate vapori, kg/m$^3$ | 0,187 | 0,170 | 0,113 |
| Tip de umplutură Mellapack | 250.Y 500.Y | 250.Y 500.Y | 250.Y 500.Y |
| Parametru de curgere, | 0,0069 | 0,0189 | 0,0242 |
| Factor de încărcare maxim, $C_G$, m/s | 0,160 0,112 | 0,136 0,095 | 0,130 0,091 |
| Factor de încărcare, $C_G$, m/s | 0,128 0,090 | 0,109 0,076 | 0,104 0,073 |
| Viteza de masă a vaporilor ($g_V$) kg/m$^2$h | 1,490 1,047 | 1,225 0,854 | 1,203 0,675 |
| Secţiunea coloanei ($A_C$), m$^2$ | 42,19 60,14 | 35,58 52,30 | 10,93 19,45 |
| Diametrul calculat al cloanei ($D_C$), m | 7,33 8,74 | 6,73 8,16 | 3,73 4,98 |
| Diametrul iniţial, m | 8,2 8,2 | 8,2 8,2 | 5,6 5,6 |
| Factorul $F$, m/s (kg/m$^3$)$^{1/2}$ | 3,47 2,43 | 2,99 2,08 | 3,61 2,03 |
| Numărul de talere teoretice necesare, (*NTS*) | 3 3 | 3 3 | 4 4 |
| Numărul de talere teoretice pe 1 m înălţime de umplutură (*NTSM*) | 2,2 3,9 | 2,4 4,0 | 2,1 4,1 |
| Înălţimea umpluturii, m | 1,37 0,77 | 1,25 0,75 | 1,90 0,91 |
| Căderea de presiune pe 1 m înălţime de umplutură, mbar | 2,4 3,0 | 1,7 2,1 | 2,8 2,0 |
| Căderea de presiune pe zonă, mbar | 3,3 2,3 | 2,1 1,6 | 5,3 1,9 |
| Înălţimea rezultată funcţie de spaţiul disponibil în coloane, m | 1,5 1,0 | 1,5 1,0 | 2,0 1,0 |

*Calculul înălţimii umpluturilor şi al căderilor de presiune*

Pentru calculul înălţimii umpluturilor trebuie stabilit numărul de talere teoretice necesar separării fracţiunii respective.

Pentru fracţiuni petroliere, acesta se poate stabili în funcţie de numărul de talere folosite în practică şi eficacitatea acestora, sau considerând fracţiile constituite dintr-un număr de componenţi echivalenţi (pseudo-componenţi), pentru care se poate determina numărul de echilibre necesare separării.

Având în vedere faptul că în prezent se înlocuiesc în coloanele actuale talerele cu umpluturi structurate, se vor lua în considerare numărul de talere existent, eficacitatea lor și spațiul disponibil pentru montarea umpluturilor structurate și a dispozitivelor de pulverizare a refluxurilor și de colectare. De obicei, datorită eficacității mari a umpluturilor structurate, înlocuirea talerelor are ca efect și mărirea gradului de separare între fracțiuni.

Stabilirea numărului de talere teoretice pentru diverse tipuri de umpluturi se face cu ajutorul unor grafice, în funcție de un factor $F$, care se determină prin relația:

$$F = W_G\sqrt{\rho_G} = 0,002533 \cdot g \cdot \sqrt{\frac{T}{MP}} \quad (5)$$

în care:

$W_G$ este viteza vaporilor în secțiunea liberă a coloanei, m/s;

$T$ = temperatura absolută în secțiunea considerată, K;

$M$ = masa moleculară;

$P$ = presiunea în secțiunea considerată, mbar.

În tabelul 6 sunt prezentate principalele rezultate ale calculului diametrului și al înălțimii coloanei de distilare în vid echipată cu umpluturi structurate, obținute prin aplicarea metodologiei prezentate.

## Concluzii

Presiunea mai scăzută în zona de vaporizare (circa 25 mmHg), realizată în cazul coloanei cu umplutură și eficacitatea mai mare de separare a acestei coloane, duc la modificarea finalului distilatului greu de la 525°C la 550°C, ceea ce a permis creșterea randamentului de distilat cu circa 5% volum față de păcură.

Se poate obține, în același timp, o reducere a conținutului în metale și a cifrei de cocs Conradson a distilatelor cu 15-25%, în funcție de distribuția acestora în țiței.

Pentru același final al distilatului de vid(550°C), conținutul de V și Ni era de circa 0,8 ppm, respectiv 0,6 ppm Ni, pentru distilatul obținut în coloana cu talere și de circa 0,3 ppm V, respectiv 0,2 ppm Ni, pentru coloana cu umplutură Mellapack. Conținutul de cocs Conradson, pentru același final, era de 0,8% gr la coloana cu talere și de 0,4% gr pentru cazul umpluturilor [5].

Un conținut redus de metale și de cocs Conradson al materiei prime pentru cracare catalitică duce la scăderea dezactivării catalizatorului sau la reducerea cantității de catalizator proaspăt adăugat [4].

Datorită presiunilor mult mai mici realizate pe întreaga coloană, distilarea se poate realiza fără introducerea de abur la baza coloanei și în cuptor, ceea ce are ca efect micșorarea sarcinii ejectorului care evacuează gazele necondensabile din coloană direct și permite obținerea unei presiuni foarte scăzute la vârful coloanei, 5-10 mm Hg. În același timp, datorită căderilor de presiune mai mici prin straturile de umplutură structurată, presiunea și deci și temperatura în zona de vaporizare vor fi mai mici, ceea ce permite economisirea de combustibil la cuptoare.

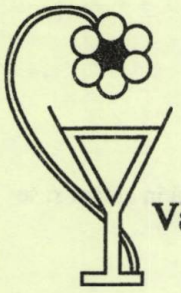
Gazul tratat evidențiază separarea în coloana de distilare în vid(DV) a unei cantități relativ mari de distilate, cu o temperatură finală de distilare de numai 550°C. Creșterea temperaturii finale de tăiere la circa 580°C la DV se poate obține și prin mărirea randamentelor de produse separate la distilarea atmosferică (DA). Concomitent, se obține creșterea capacității de prelucrare a coloanei echipată cu umplutură structurată.

## Bibliografie


1. TUNESCU, R.C., Tehnologia distilării țițeiului, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1970, p. 139
2. WATKINS, R.N., Petroleum rafinery distillation, second edition, Gulf publishing company, Houston, 1979, p. 101
3. ONUȚU, I., și OPRESCU, S., Sesiunea de comunicări științifice, Ploiești, 1992, p. 229
4. ZUIDERWEG, F.J., VERBURGAND, H., și GILISSEN, F.A.S., Comparasion of Fractionating Devices, Proc.Int.Symp.Distillation, Londra, Institution of Chemical Engineers, 1960
5. xxx Separation Columns for Distillation and Absorbtion, Sulzer Chemtech, 1993


Intrat în redacție : 22 VI 1995

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

**Vă recomandă noul său produs:**

❖ *REDIGEST* ❖

**exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:**

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**


# Ștevia

Ștevia face parte din familia Polygonacee, care cuprinde după denumirea botanică mai multe specii ale acestei plante după cum urmează:

- Ștevia (Rumex patientia);
- Măcrișul sau ștevia sălbatecă (Rumex alpinus sau Rumex acetosa);
- Ștevia sălbatecă (Rumex obtusifoilus) etc.

O atenție mai mare s-a dat primelor două specii, cercetările orientându-se asupra constituenților acestor plante și a principiilor active conținute pentru a se putea stabili gradul lor de utilizare.

S-a constatat că principalii constituenți sunt:

- cantități apreciabile de acid oxalic, acid tartric și acid crisofanic;
- cantități, considerate mari, de vitamina C;
- fosfați;
- fier;
- clorofilă.

Ambele specii sunt plante perene comestibile, măcrișul fiind considerat chiar plantă legumicolă, având un gust acrișor-amărui, răcoritor și revitalizant. Din acest punct de vedere ele sunt indicate a fi folosite ca aperitive și supe primăvara, constituind adevărate cure de mineralizare ale organismului. Nu se recomandă a fi consumate repetitiv de persoanele care suferă de: afecțiuni pulmonare, astm, sensibilitate gastrică, artritism, gută, reumatism, colici nefritice, calculi. Pentru a nu se confunda măcrișul cu ștevia de baltă (Rumex aguaticus), trebuie folosită următoarea metodă de identificare: pe partea internă a rizomului se pune o picătură de amoniac sau hidroxid de sodiu. Colorarea rizomului în roșu indică existența măcrișului (Rumex alpinus).

Ca principii active au fost determinați în special derivații antrachinonici: crizofanină, crizofanol, emodină, reocrizină etc, taninul și altele. Ca urmare a constituenților și principiilor active conținute, speciile de ștevie se recomandă a fi utile în următoarele tratamente fitoterapeutice:

**Ștevia (Rumex patientia)**

*1 - Eczeme*

a) - decoct obținut din o lingură de rădăcină pulbere la o cană de apă;
- se folosește pentru cataplasme aplicate pe suprafețele în suferință.

b) - unguent obținut din rădăcini pisate;
- se întinde pe suprafețele afectate de 2 ori pe zi.

**Măcriș sau ștevia stânelor (Rumex alpinus sau Rumex acetosa)**

*1 - Constipație*

a) - pulbere obținută din rizomi;
- se ia un vârf de cuțit (0,5-1 g) înainte de culcare.

b) - decoct obținut din o lingură de pulbere de rizomi la o cană de apă care se dă în clocot și se strecoară;
- se ia câte o lingură de mai multe ori pe zi.

Au un rol laxativ-purgativ, prin creșterea peristaltismului intestinului gros.

*2 - Erupții cutanate*

- decoct obținut din 25 g pulbere de rizomi la 1 l de apă care se strecoară;
- se beau 3-4 căni pe zi.

Are o acțiune diuretică și depurativă.

*3 - Pecingini inflamate*

- decoct obținut din o mână de măcriș la 1 litru de apă (supă de măcriș);
- se aplică comprese pe țesutul afectat.

*4 - Abcese, furuncule, artrite tuberculoase cu inflamarea țesuturilor*

- frunze fierte;
- se aplică sub formă de cataplasme pe zonele afectate.

*5 - Scabie*

- decoct obținut din 10 g pulbere de rizomi la o cană de apă care se strecoară;
- se iau 3 linguri pe zi, cu o oră înaintea meselor.

**Măcriș mărunt (Rumex acetosella)**

*1 - Paralizia și pareza nervilor periferici*

a) - infuzie obținută din 2 linguriță de frunze la o cană de apă;
- se beau 2 căni pe zi.

b) - decoct obținut din 100-200 g frunze pentru o baie a cărei apă are temperatura de 37-38°C;
- zilnic se face câte o baie.

**Ștevia sălbatecă (Rumex Obtusifoilus)**

*1 - Cuperoza*

a) - rădăcină zdrobită;
- se aplică sub formă de comprese.

b) - decoct obținut din 20 g rădăcini mărunțite la 1 l de apă adus până la fierbere;
- se aplică sub formă de cataplasme.

**Bibliografie**


1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară, Ed. F&Stil Commerce, București, 1995
2. CRISTIAN, N. și OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul S.R.L., București, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iași, 1994
4. VALENT, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale, Ed. Gramond Junior, București (ediția a 8-a), 1994
5. MOCANU, Ș., Farmacia naturii, Ed. Militară, București, 1993
6. BOJOR,O. și POPESCU,O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed.Edimpex-Speranța, - București, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hunga-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. și RĂDUCANU, D., Terapia naturistă, Ed. Științifică, București, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, București, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Medicală, București, 1987
11. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
12. RADU, A. și ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, București, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. și HAȚIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, București, 1979
14. ALEXANDRIU-PEIULESCU, M. și POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, București, 1978
15. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătății, Ed. Recoop, București, 1971
16. BENIGNI, R., Pianti medicinale farmacologia e terapia, Invento de la Befa, Milano, 1964


Liliana Manea

GHEORGHE SOARE

# Transferul termic prin convecție naturală la o conductă cu aripioare dreptunghiulare

C.Z.: 66.026

*The thermal transfer, by natural convection, from a pipeline containing rectangular fins to air was experimentally studied.*
*The experimental measurements were correlated with two criterial equations for the partial thermal transfer coefficient calculation. The equations thus obtained are valid for the laminar regime, in the Gr * Pr<4*10$^6$ value range.*

Extinderea suprafeței de schimb de căldură cu aripioare rectangulare (pătrate, dreptunghiulare) se întâlnește mai puțin în construcția schimbătoarelor de căldură industriale.

Aripioarele rectangulare sunt preferate la construcția condensatoarelor și evaporatoarelor din agregatele frigorifice, datorită compactității mai avansate a ariei extinse obținută cu acest tip de aripioare.

Literatura de specialitate este destul de săracă în acest domeniu. H. Zabrosky [1] studiază transferul termic convectiv la aripioare rectangulare, dar se ocupă, în special, de obținerea unei relații de calcul al eficienței acestora.

Problema eficienței aripioarelor rectangulare este abordată și în lucrările [2] și [3].

Transferul termic prin convecție forțată este studiat într-o măsură mai mare deoarece este un proces mai intens.

În această lucrare se urmărește determinarea pe cale experimentală a două ecuații criteriale pentru calculul coeficientului parțial de transfer termic de la o conductă cu aripioare dreptunghiulare, verticale și orizontale la aer în convecție naturală.

## Partea experimentală

Pentru studiul experimental al transferului termic prin convecție naturală de la o conductă cu aripioare dreptunghiulare la aer s-a construit o instalație de laborator, alcătuită dintr-o conductă de cupru, cu lungimea de 250 mm și diametrul exterior de 25 mm, pe care s-au montat aripioare dreptunghiulare de cupru cu dimensiunile în mm: 120 x 55 x 0,5. Pasul de dispunere a aripioarelor este de 5 mm.

Pentru măsurarea diferenței dintre temperatura suprafeței exterioare a conductei și cea a aerului - forța motrice a procesului de transfer termic - s-a folosit un termocuplu cupru constantan, cu diametrul termoelectrozilor de 0,2 mm.

Sudura de referință a fost menținută la temperatura constantă.

Tensiunea termoelectromotoare a termocuplului a fost măsurată cu un milivoltmetru care asigură măsurarea temperaturii cu o precizie de 0,1 K. Temperatura de referință s-a măsurat cu un termometru de laborator de aceeași precizie.

În interiorul conductei s-a montat o rezistență electrică de încălzire, alimentată prin intermediul unui autotransformator și care funcționează în regim termic conductiv.

Este astfel posibilă operarea instalației la diferite valori ale debitului termic $Q$. Debitul termic s-a obținut din măsurători ale energiei disipate pe rezistența electrică, realizate cu un contor electric.

Măsurătorile experimentale au fost făcute în regim staționar, la debite termice între 10 și 100 W, în condițiile transferului termic prin convecție naturală la aer de 20°C.

Dr.ing. GHEORGHE SOARE. Universitatea Politehnică București. Facultatea de Chimie Industrială

Instalația este astfel construită încât să permită rotirea conductei în jurul axei sale longitudinale.

S-au efectuat măsurători experimentale cu aripioarele dispuse în două poziții diferite:

- cu latura mare în poziție verticală și
- cu latura mică în poziție verticală.

*Prelucrarea datelor experimentale*

Coeficientul parțial de transfer termic $\alpha$ s-a calculat cu relația:

$$\alpha = \frac{Q}{2nA\,(t_p - t_a)} \tag{1}$$

cu:

$$A = 4ab - \pi r^2 \tag{2}$$

în aceste relații, mărimile, care intervin, au următoarele semnificații:

$A$ - aria unei singure fețe a aripioarei, $m^2$;

$a$ - semilungimea aripioarei, m;

$b$ - semilățimea aripioarei, m;

$n$ - numărul de aripioare montate pe conductă;

$r$ - raza exterioară a conductei, m;

$t_a$ - temperatura aerului, K;

$t_p$ - temperatura exterioară a peretului conductei, K;

$Q$ - debitul termic transferat, W.

*Corelarea datelor experimentale*

Valorile obținute pentru coeficientul parțial de transfer termic $\alpha$ au fost corelate cu o ecuație de forma:

$$Nu = c \cdot (Gr \cdot Pr)^m \tag{3}$$

cu:

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} - \text{criteriul Nusselt} \tag{4}$$

$$Gr = \frac{l^3 g \beta \Delta t}{\upsilon^2} - \text{criteriul Grashof} \tag{5}$$

$$Pr = \frac{\eta c_s}{\lambda} - \text{criteriul Prandtl} \tag{6}$$

în care:

- $c_s$ este căldura specifică a aerului, J/(kg K);
- $g$ - accelerația gravitațională, $m/s^2$ ;
- $\beta$ - coeficientul dilatației termice a aerului, $K^{-1}$;
- $\eta$ - viscozitatea dinamică a aerului, Pa s;
- $\lambda$ - conductivitatea termică a aerului, W/(m K);
- $\upsilon$ - viscozitatea cinematică a aerului, $m^2/s$;

Pentru calculul valorilor grupurilor adimensionale Nu, Gr și Pr s-a procedat astfel:

- parametri fizici ai aerului au fost luați la temperatura medie aritmetică $\bar{t}$, calculată cu relația:

$$\bar{t} = (t_p + t_a) / 2 \tag{7}$$

- lungimea $l$, caracteristică procesului, s-a calculat cu relația:

$$l = - (A)^{0,5} \tag{8}$$

- diferența de temperatură $\Delta t = t_p - t_a$.

Determinarea valorilor parametrilor $c$ și $m$, care apar în ecuația criterială (3), s-a făcut pe cale grafică și s-au obținut următoarele relații pentru calculul coeficientului de transfer termic:

$$Nu = 0.373 * (Gr * Pr)^{0,25} \tag{9}$$

valabilă pentru dispunerea aripioarelor cu latura mică în poziție verticală și

$$Nu = 268 * (Gr * Pr)^{0,25} \tag{10}$$

valabilă pentru dispunerea aripioarelor cu latura mare în poziție verticală.

Valorile coeficientului de transfer termic calculate cu ecuația (10) sunt cu 39% mai mici decât cele obținute cu ecuația (9).

Această scădere este cauzată de creșterea grosimii stratului limită termic în direcția curgerii aerului printre aripioare, într-o măsură mai mare atunci când acestea au latura mare în poziție verticală, față de situația când au latura mică în poziție verticală.

Figura 1 redă corelarea datelor experimentale cu ecuațiile criteriale obținute. Se observă o abatere de ±15%.

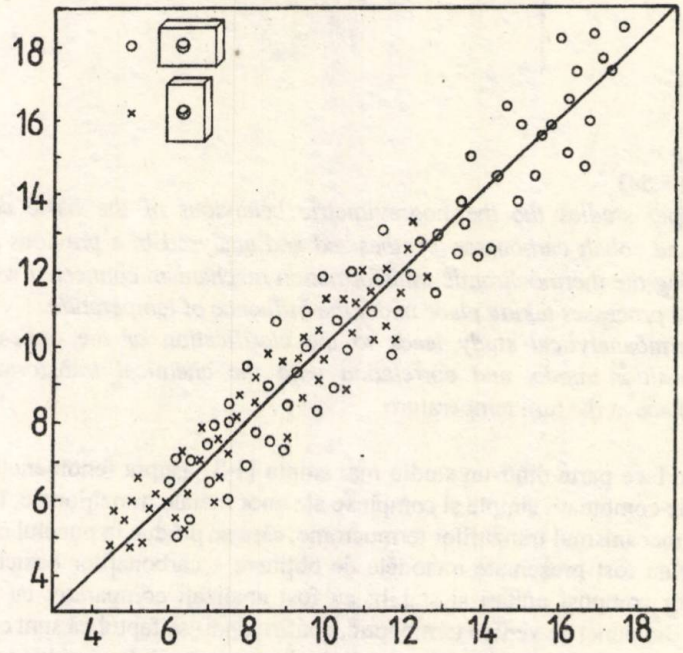



Fig.1. Nusselt Experimental: Corelarea datelor experimentale

Utilizarea ecuațiilor criteriale (9) și (10) trebuie făcută ținând cont de limitele domeniului lor de valabilitate care decurg din condițiile experimentale în care au fost obținute, și anume:

- sunt valabile pentru domeniul de valori: $Gr * Pr < 4*10^6$;
- sunt valabile pentru o singură conductă cu aripioare dreptunghiulare cu pasul de dispunere de 5 mm, raportul între laturi de 1/2 și raportul dintre lungimea 1 caracteristică procesului și diametrul conductei de 3/1;
- deoarece au fost obținute în condiții de încălzire a peretelui la flux termic constant, se recomandă utilizarea lor în astfel de condiții.

## Concluzii

1. Studiul experimental prezentat în această lucrare a permis obținerea a două ecuații criteriale pentru calculul coeficientului parțial de transfer termic prin convecție naturală de la o țeavă cu aripioare dreptunghiulare la aer.

2. Utilizarea ecuațiilor obținute se recomandă a se face ținând cont de domeniul lor de valabilitate.

3. Când aripioarele sunt amplasate cu latura mică în poziție verticală, transferul termic este cu 39% mai intens comparativ cu cel al aripioarelor situate cu latura mare în poziție verticală.

4. Dezvoltări ulterioare ale lucrării ar trebui să fie axate pe studierea influențelor asupra trasferului termic ale: raportului dintre laturile aripioarei, pasului dintre aripioare și raportului dintre lungimea caracteristică a procesului și diametrul conductei. De asemenea, prezintă importanță practică și studiul transferului termic de la straturi de țevi cu aripioare dreptunghiulare în convecție naturală.

## Bibliografie

1. ZABRONSKY, H., Trans. ASME J. of Applied Mechanics, **22**, 1955, series E, p. 119
2. RICH, G., D., Third Int. Heat Conf., **3**, 1966, p. 281
3. SOARE, G., și DANCIU, E., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 10, 1992, p. 650

Intrat în redacție : 21 II 1995

LIDIA PARUTA
DUMITRU TODOR

# Studiul termoanalitic al carbonaților bazici de cupru, nichel și cobalt-indicatori de temperatură

C.Z.: 661.8:543

*This paper studies the thermogravimetric behaviour of the basic copper, nickel and cobalt carbonates, synthesized and analysed in a previous paper, explaining the thermochromic transformation mechanism connected with the chemical processes taking place under the influence of temperature.*
*The thermoanalytical study leads to the clarification of the optical turn decomposition mode, and correlation with the chemical transformations taking place at the turn temperature.*

Această lucrare face parte dintr-un studiu mai amplu [1-3] asupra fenomenului de termocromism manifestat de o serie de combinații simple și complexe ale unor metale tranziționale, în scopul obținerii de noi date referitoare la mecanismul tranzițiilor termocrome, care se produc la punctul de viraj optic.

În lucrarea [4] au fost prezentate metodele de obținere a carbonaților bazici de cupru, nichel și cobalt, sub forma unor compuși unitari și stabili; au fost analizați comparativ cu produși similari din import și caracterizați din punct de vedere termooptic, confirmându-se faptul că sunt compuși indicatori de temperatură ireversibili. Prezentând viraj optic al culorii și temperaturii de viraj bine determinate au putut fi selectate, în diverse compoziții de materiale termoindicatoare [5, 6].

Acest studiu termoanalitic completează datele referitoare la termocromismul carbonaților bazici de cupru, nichel și cobalt, încercând să elucideze procesele fizico-chimice care stau la baza modificărilor de culoare caracteristice observate.

O serie de cationi metalici, printre care și cei ai cuprului, nichelului și cobaltului sunt capabili să formeze cu anionul $CO_3^{2-}$, compuși simpli și complecși, incluzând, în funcție de procedeul de sinteză, pe lângă anionul $CO_3^{2-}$, atât grupe de $OH^-$, cât și molecule de $H_2O$. O parte dintre acești carbonați bazici se găsesc și în stare naturală (carbonații bazici ai cuprului), în timp ce, în cazul nichelului și cobaltului, ei pot fi obținuți numai pe cale de sinteză.

Este cunoscut faptul că toți compușii carbonatici ai metalelor, cu excepția metalelor alcaline, sub acțiunea energiei termice se descompun, în anumite domenii proprii de temperatură, domenii care pot fi utilizate cu succes în determinări analitice calitative și cantitative [7, 8].

## Partea experimentală

Având în vedere specificitatea termogramelor pentru fiecare compus chimic și necesitatea corelării virajului optic de culoare a indicatorului termooptic cu transformările suferite în timpul încălzirii, s-au înregistrat curbele de descompunere termică a fiecărei specii de carbonat bazic obținute în sintezele de laborator comparativ cu cele de import.

S-a folosit o instalație complexă de analiză termică de tip Derivatograph, cu înregistrare automată a celor 3 curbe de bază caracteristice fenomenelor termice ce au loc într-o probă supusă unui program constant de încălzire în timp și anume:

- curbele diferențelor de temperatură: $\Delta T = f(T, t)$, care apar între proba cercetată și o substanță inertă din punct de vedere termic ($Al_2O_3$): analiza termică diferențială (ATD);
- curba variațiilor de masă, $m = g(T, t)$, ce au loc în probă în funcție de temperatură: gravimetria termică (GT);
- curba vitezei schimbului de greutate, $dm/dt = f(T, t)$, sau gravimetria termică derivată (GTD).

Dr.LIDIA PARUTA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I. G. Murgulescu" București,
dr.chim. DUMITRU TODOR, Matpur S.A., București

Lucrările experimentale au fost conduse menținându-se constanți următorii parametri: viteza de încălzire în cuptor 10°C/min., temperatura a fost măsurată în proba de analizat, termocuplul diferențial din Pt-Pt-Rh și cantitatea de probă analizată de 0,5±0,05g.

**Rezultate și discuții**

*Carbonații bazici de cupru*

Analiza termogravimetrică a carbonatului bazic de cupru, indicator termooptic sensibil, indică o descompunere lentă, ce trece prin diferite trepte de culoare: verde, verde-gălbui la 120°C, maron la 310°C, ajungând la negru la 395°C.

După datele mineralogice, în natură, există ca minerale bine definite, doi carbonați bazici ai cuprului: malachit $CuCO_3(OH)_2$ și azurit $Cu_3(CO_3)_2.(OH)_2$. Produșii obținuți pe cale sintetică, pot să varieze în compoziție, deoarece raportul $H_2O/Cu(OH)_2/CuCO_3$ diferă în funcție de condițiile de preparare.

În lucrare nu vor fi discutați produșii naturali deoarece aceștia, din punct de vedere al comportării termoanalitice, au fost studiați [8].

În figurea 1 se prezintă comportarea din punct de vedere termoanaltic a unui carbonat bazic de cupru, comparativ cu produsul firmei Merck.

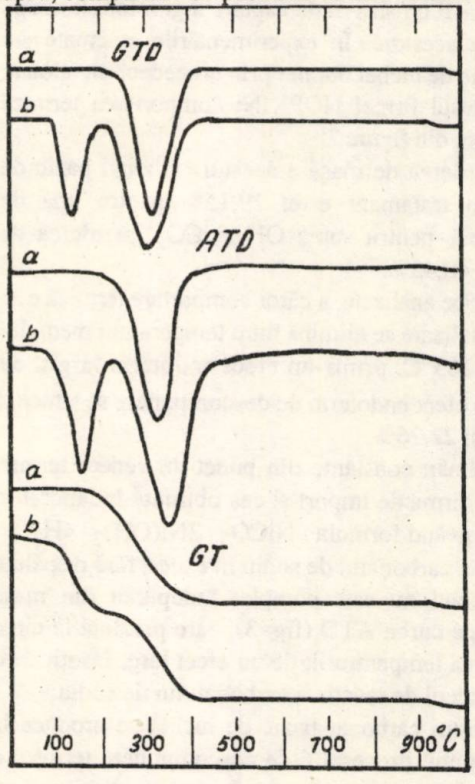



Fig. 1. Curbele termoanalitice ale carbonatului bazic de cupru tip malachit: curbele *a* - probă Merck; curbele *b* - probă preparată

Carbonatul bazic de cupru de la firma Merck este de tip malachit având formula $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Comportarea sa termică este aproape identică cu cea a mineralului natural. Caracteristic din punct de vedere termoanalitic pentru acest carbonat bazic este efectul endoterm pronunțat, care apare între 200-400°C, efect însoțit de o pierdere de masă în urma eliminării unei molecule de apă (provenită din grupările OH) și a unei molecule de $CO_2$ (provenită din descompunerea carbonatului) (fig.1, curba a).

La ridicarea temperaturii peste 950°C, curbele termice înregistrează un nou efect slab endoterm, de asemenea însoțit de o pierdere de masă, ca urmare a disocierii termice a CuO, rezultat din descompunere, la $Cu_2O$, punându-se în libertate și un atom de oxigen. Pe baza acestor considerente se recomandă ca încălzirea carbonaților bazici de cupru, în scopuri analitice, să se facă până la maxim 900°C.

Teoretic, un carbonat tip malachit are o pierdere de masă de 27,80%; în cazul nostru acestă pierdere de masă este de 29,43% și este compusă din 1,74% umiditate și 27,69% provenită din descompunere, relevând faptul că raportul $Cu(OH)_2/CuCO_3$ nu este riguros 1:1.

În cazul carbonatului de cupru, sintetizat în laborator, curbele termice prezintă două efecte endoterme pronunțate și însoțite de o piedere totală de masă de 40,37% (fig.1, curba b).

Primul efect endoterm este situat între domeniul de temperatură a mediului ambiant și 185°C, prezentând o pierdere de masă de 15,65%; al doilea efect endoterm situat între 185°C-400°C prezintă o piedere de masă de 24,72%. Însumând cele două efecte formula acestui carbonat bazic este: $Cu(OH)_2.CuCO_3. 2,5H_2O$.

Studiul termoanalitic a permis, astfel, atât o orientare asupra metodei de preparare pentru obținerea unui carbonat bazic stabil, similar cu produsul firmei Merck, cât și corelarea cu transformările chimice ce au loc la punctul de viraj optic de la 310°C, moment marcat de curba termică de încheiere a procesului de descompunere cu formare de CuO.

*Carbonați bazici de nichel*

Lucrări anterioare [6,9] menționează că, în funcție de metoda de preparare, în cazul carbonatului bazic de nichel se obțin trei compoziții stabile: $NiCO_3 . 2 Ni(OH)_2 . 4H_2O$, $NiCO_3 . Ni(OH)_2$ și $2NiCO_3. 3Ni(OH)_2 . 4H_2O$. În urma determinărilor termoanalitice prezentate în figura 2, s-au identificat atât pe probe de import, cât și pe probe sintetizate în laborator, numai forma $NiCO_3 . 2Ni(OH)_2 . 4H_2O$, ca fiind cel mai stabil compus obținut prin folosirea ca agent de precipitare a carbonaților alcalini.

Diferite studii [10, 11] relevă faptul că descompunerea termică la diverși carbonați bazici de nichel decurge asemănător și parcurge următoarele etape:

- eliminarea celor 4 molecule de apă, ce au loc la începutul încălzirii, până la 250°C. Se menționează o viteză de eliminare a ultimelor trei molecule de $H_2O$ de circa două ori mai mare decât a primei molecule, ce se produce până în 100-110°C.

- descompunerea carbonatului bazic cu eliminare de $H_2O$ și $CO_2$ care decurge cu o viteză mai mare decât treapta anterioară. Se semnalează o eliminare majoră din componentele amintite până în jurul valorii de 300°C, urmată de un final mai lent al procesului până în jurul temperaturii de 440°C, cu formare de NiO.

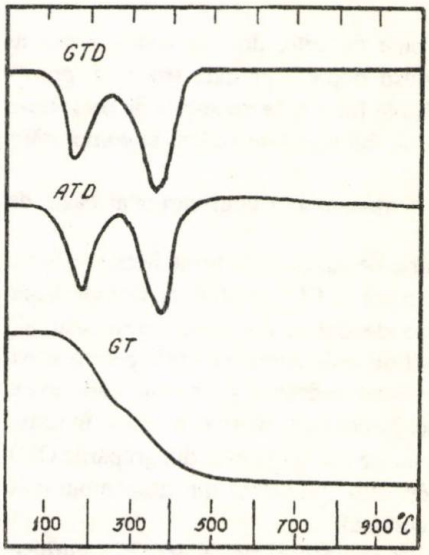


Fig. 2. Curbele termoanalitice ale carbonatului bazic de nichel

În cazul unui carbonat bazic de nichel anhidru se presupune că procesul de descompunere are loc asemănător și anume: în prima etapă de descompunere, ce apare după 250°C, se elimină apa conținută în cele două molecule de $Ni(OH)_2$, iar în final dioxidul de carbon conținut de $NiCO_3$. Alți autori consideră că descompunerea termică a carbonatului bazic anhidru se produce prin eliminarea concomitentă a ambelor componente, $H_2O$ și $CO_2$, pe întreg parcursul acestor etape, fapt ce nu poate fi elucidat, decât utilizând un sistem de captare a gazelor eliminate și analiza gradată a acestora. În experimentările efectuate s-a utilizat carbonat bazic de nichel obținut prin procedeul menționat, comparativ cu produsul firmei HOPKIN; comportarea termică fiind redată de curbele din figura 2.

Teoretic, pierderea de masă a acestui carbonat bazic de nichel suferită prin tratament este: 19,15% pentru apa de cristalizare și 21,28% pentru suma OH și $CO_2$, pierderea de masă totală fiind de 40,43%.

În ambele probe analizate, a căror comportare termică este identică, apa de cristalizare se elimină între temperatura mediului ambiant și cea de 265°C, printr-un efect endoterm lărgit, cu o pierdere de masă ce variază între 18,74 și 19,04%. Al doilea efect endoterm de descompunere se situează între 265 și 450°C și prezintă o pierdere de masă între 21,42 și 22,26%.

La creșterea temperaturii până la 1000°C, probele rămân constante din punct de vedere termic. Aceste date termoanalitice confirmă deci compoziția dată de firma de import și cea obținută în laborator, ca fiind forma cea mai stabilă a carbonaților bazici de nichel, având formula : $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

În cazul în care sinteza a folosit, ca agent de precipitare, carbonatul de sodiu în exces, fără o spălare intensivă a produsului final până la un *p*H neutru, reactivul nu este complet îndepărtat din masa precipitatului. Acest fapt iese în evidență foarte concludent pe curba ATD (fig. 3), care prezintă la circa 730°C un efect endoterm specific de topire, urmat, la creșterea temperaturii, de un efect larg, însoțit de o pierdere de masă: acest efect este atribuit eliminării din amestecul de reacție a carbonatului de sodiu.

Schimbarea de culoare, respectiv virajul optic, a acestui carbonat bazic de nichel se produce la 260°C, moment marcat pe curba termogravimetrică de începutul procesului de descompunere termică a carbonatului. Astfel, corelând determinările termooptice cu cele termoanalitice s-a folosit acest compus ca indicator de temperatură, ireversibil, prezentând un viraj net al culorii la temperatrură de 260°C.

*Carbonații bazici de cobalt*

Asemenea celorlalți carbonații bazici, în funcție de condițiile în care se lucrează [6], în compoziția carbonaților bazici ai cobaltului pot apărea diferite rapoarte între componenții $CoCO_3/Co(OH)_2/H_2O$.

Studiul termoanalitic efectuat pe carbonatul bazic de cobalt obținut în sinteza de laborator, comparativ cu produsul de import al firmei RIEDEL DE HAEN confirmă o compoziție unică și anume: $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2\ 1^1/2H_2O$. Comportarea termică a acestui compus (fig. 4) evidențiază următoarele:

- în treapta de încălzire până la 200°C curbele termice prezintă un efect endoterm, al cărui maxim este situat la 150°C și este însoțit de o pierdere de masă corespunzătoare eliminării moleculelor de apă;

- între 200-400°C apare al doilea efect de pierdere în greutate, însoțit de 2 maxime situate la 285° și respectiv 375°C, ceea ce confirmă faptul că descompunerea carbonatului bazic de cobalt se produce în două etape (eliminarea grupărilor OH și, respectiv, $CO_2$);

- cu creșterea temperaturii, curba ATD semnalează, la aproximativ 710°C, un slab efect exoterm, specific transformărilor polimorfe ale oxidului de cobalt, rezultat în urma descompunerii.

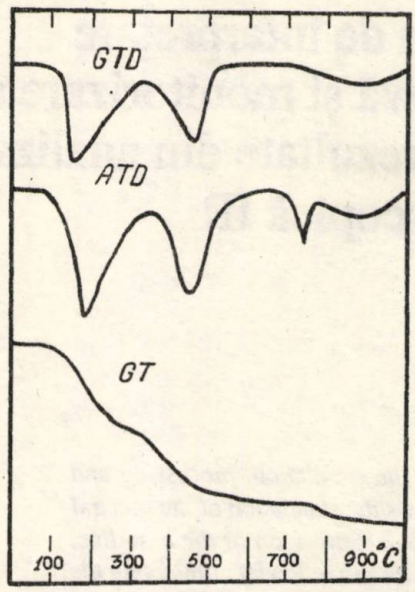



Fig. 3. Curbele termoanalitice ale carbonatului bazic de nichel impurificat cu carbonat de sodiu

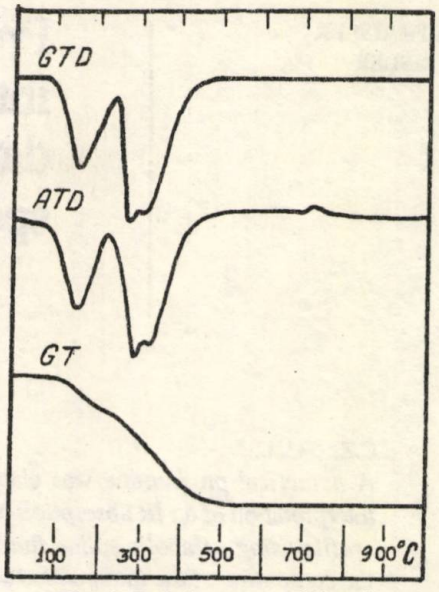



Fig. 4. Curbele termoanalitice ale carbonatului bazic de cobalt

Virajul optic de culoare se produce la 375°C moment ce se regăsește pe curba termogravimetrică, fiind datorat descompunerii termice a carbonatului de cobalt din carbonatul bazic.

Pierderile de masă pentru efectul endoterm datorat eliminării apei de cristalizare pe probele analizate se situează între 4,92-5,00% față de valoarea teoretică de 4,97%. De asemenea, pierderea de masă datorată descompunerii carbonatului bazic de cobalt a fost pentru probele analizate între 26,01-26,56% față de valoarea teoretică 26,13%.

Din studiile întreprinse rezultă că metodele termogravimetrice pot fi utilizate cu succes la stabilirea compoziției carbonaților bazici ai metalelor tranziționale.

Comparând rezultatele acestor determinări, în paralel, pe diferiți carbonați bazici sintetizați în laborator cu cele obținute în cazul carbonaților similari din import, se observă că procesele de descompunere termică decurg în mod analog, indiferent de numărul de molecule de apă pe care îl conțin; efectul termooptic fiind datorat descompunerii carbonaților bazici și nu eliminării apei de hidratare sau cristalizare a acestora.

Se menționează, de asemenea, o comportare termooptică identică, atât din punct de vedere al culorii virajului, cât și al temperaturii de viraj; diferențele, în ceea ce privește formula acestor compuși, influențează asupra caracteristicilor termooptice.

## Concluzii

Studiile termooptice efectuate asupra unor compuși cu proprietăți termoindicatoare permit verificarea exactă a domeniilor de viraj.

Pe baza determinărilor termoanalitice s-au explicat transformările chimice ce au loc în punctul de viraj optic de culoare.

Coroborarea acestor determinări au întregit studiile necesare în vederea selectării unor compuși eficienți termosensibili, ce pot fi utilizați, ulterior, ca pigmenți indicatori de temperatură în vederea obținerii de paste, lacuri sau vopsele termoindicatoare.

## Bibliografie

1. PARUTA, L. și BOLDIJAR, A., Rev. Chim.(București), **38**, nr. 1, 1987, p. 26
2. PARUTA, L. și BOLDIJAR, A., Rev. Chim.(București), **38**, nr. 12, 1987, p. 1143
3. PARUTA, L. și colaboratorii, Rev. Chim.(București), **33**, nr. 5, 1982, p. 440
4. PARUTA, L. și BOLDIJAR, A., Rev. Chim.(București), **39**, nr. 11, 1988, p. 941
5. x x x Brevet R.S.R. nr. 81085
6. x x x Brevet R.S.R. nr. 81090
7. POOLE, C.P., Jr., J.Phys.Chem.Solids, **24**, 1964, p. 1169
8. TODOR, N.D., Analiza termică a materialelor, Ed.Tehnică., București, 1972
9. FERRARI, A. și COLLAC., Atti Acead Lincei, **10**, nr.6, 1959, p. 594
10. GROZDOV, S.P. și ERUNOVA, A.A., Izv.Vîssih.Zavedanii Him.i Himiceskaia Tehnol., **4**, 1958, p. 154
11. ERÎLOV, E.I., SAROV, V.A. și DEGITAROV, V.F., Dokl.Akad.Nank/SSSR, **166**, 1976, p. 876

Intrat în redacție: 24 V 1993

MIRELA PRAISLER
DAN PRAISLER

# Program de interpretare interactivă și monitorizare a datelor rezultate din analiza spectroscopică IR

C.Z.: 543.42

*A numerical programme was elaborated for the simulation, processing and interpretation of an IR absorption band. It allows the simulation of the spectral profile using parabolic spline functions, the parametrisation of the base line, the computing of the interpolated absorbance, its correction by eliminating the absorption background, the monitoring and plotting, at any level, of the processing.*

Rezultatele oricărui sistem analitic, ce operează în condiții reale, adică în prezența unor perturbații, sunt afectate de un anumit grad de nedeterminare. În cazul unui spectru IR, răspunsul sistemului analitic este dependent și de mărimea fondului de absorbție. Fără o corecție a acestuia, mai ales în cazul în care componenta analizată apare în probă la concentrații mici, se poate obține un răspuns al sistemului analitic mai mic decât intervalul de încredere statistic determinat.

Corectarea fondului de absorbție prin aplicarea pe cale grafică a metodei liniei de bază nu duce întotdeauna la îmbunătățirea semnificativă a preciziei rezultatelor, datorită modului relativ orientativ de trasare a liniei de bază. O alternativă viabilă la metoda grafică este simularea benzii de absorbție și parametrizarea liniei de bază prin metode numerice. S-a propus [1] simularea benzii de absorbție pe porțiuni, folosind interpolări polinomiale și parametrizarea liniei de bază printr-o metodă iterativă. Având în vedere limitele destul de restrictive de aplicabilitate a programului și dificultățile în sesizarea motivelor pentru care analiza anumitor benzi duce la rezultate eronate, studiul a fost continuat. În cele ce urmează se prezintă o variantă îmbunătățită a programului inițial.

**Suportul teoretic al programului**

Pentru simularea benzilor de absorbție s-au folosit funcții spline. Metoda de interpolare cu ajutoul funcțiilor spline polinomiale permite obținerea unor rezultate cu precizie superioară față de interpolările Newton sau Lagrange[2]. Coordonatele nodurilor interioare necesare definirii funcției se măsoară pe spectrul grafic și se introduc în memoria calculatorului în cazul unei prelucrări off-line. În acest caz se recomandă extinderea scalei de întregistrare a spectrului. Dacă spectrometrul este asistat de un calculator prin intermediul unei interfețe (convertor analogic-digital), atunci programul preia datele automat sub formă digitizată.

Fondul de absorbție cuprinde extremele benzilor din afara regiunii spectrale considerate, benzile foarte slabe (armonicele de ordin mare sau benzile de combinație), efectul compensării imperfecte în intensitatea fasciculelor de măsură și de referință, absorbția celulei și a solventului, împrăștierea sau reflexia radiației incidente etc. Influența fiecărui factor din cei menționați este greu de apreciat separat. De aceea, fondul de absorbție se aproximează, de obicei, în ansamblul său, cu ajutorul unei combinații lineare de funcții polinomiale:

$$P_o(\tilde{\nu}) = \sum_{i=0}^{m} a_i \tilde{\upsilon}^i \qquad (1)$$

Dr.fiz.MIRELA PRAISLER.Universitatea Galați, Facultatea de Litere și Științe; ing. DAN PRAISLER, Romlotus print Galați

Pentru regiuni spectrale suficient de înguste, polinomul poate fi redus la termenul său liber ($m$=0). Acest lucru este echivalent cu alegerea, din punct de vedere grafic, a unei linii de bază orizontale. Definirea fondului cu ajutorul unei linii de bază tangente la ambii "umeri" ai benzii de absorbție presupune valorile $m$=0 sau $m$=1. În cazul în care aceste aproximări supraevaluează fondul, acesta poate fi definit printr-o parabolă.

**Rezultate experimentale**

Programul realizează monitorizarea, prelucrarea și interpretarea unui spectru IR. El a fost realizat în limbajul FORTRAN și PASCAL. S-a folosit un microcalculator TELEROM P-386, un display alfanumeric și grafic DAF-2020 și un hard-copy IGRAF, toate de proveniență internă.

Programul de calcul are schema din figura 1 și realizează următoarele performanțe:

1. Autorizează citirea pe disc a datelor inițiale. În fișier se introduc coordonatele (numărul de undă $\upsilon$ și transmitanța $T$) a $N$ puncte experimentale prin care trece banda de absorbție analizată.

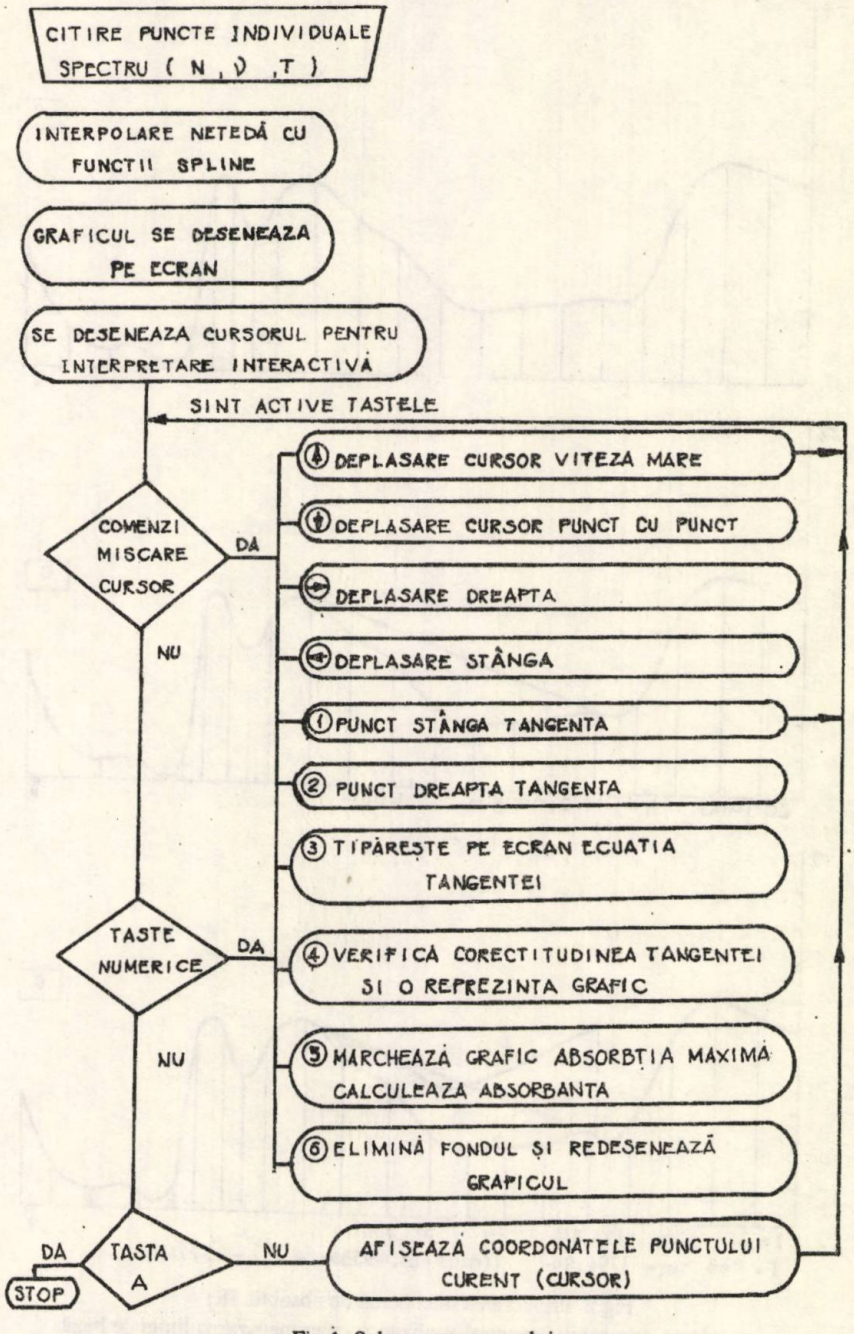



Fig.1. Schema programului

2. Datele sunt prelucrate prin interpolare netedă folosind funcții spline pe intervalul de numere de undă impus. Rezultatele obținute la interpolarea cu ajutorul funcțiilor spline de ordinul II au indicat deja o precizie net superioară față de interpolările Newton sau Lagrange. De asemenea, determinarea unor funcții spline de ordin superior necesită un efort de calcul mare. De aceea, autorii s-au oprit asupra funcțiilor spline parabolice, splineurile de ordin superior neconducând la aproximări sensibil mai bune [3].

3. Autorizează desenarea graficului (benzii de absorbție) obținut prin interpolare netedă pe monitorul calculatorului, desenând mai întâi punctele de coordonate citite pe disc. Valorile interpolate sunt memorate într-un vector.

4. Cu ajutorul tastelor ce comandă mișcarea cursorului pe ecran, analistul alege orientativ două puncte de pe "umerii benzii" de absorbție susceptibile de a aparține și liniei de bază. Calculatorul afișează pe monitor coordonatele acestora. Se autorizează trasarea liniei de bază ca fiind dreapta definită de cele două puncte alese. Ecuația acesteia este calculată automat și afișată pe monitor.

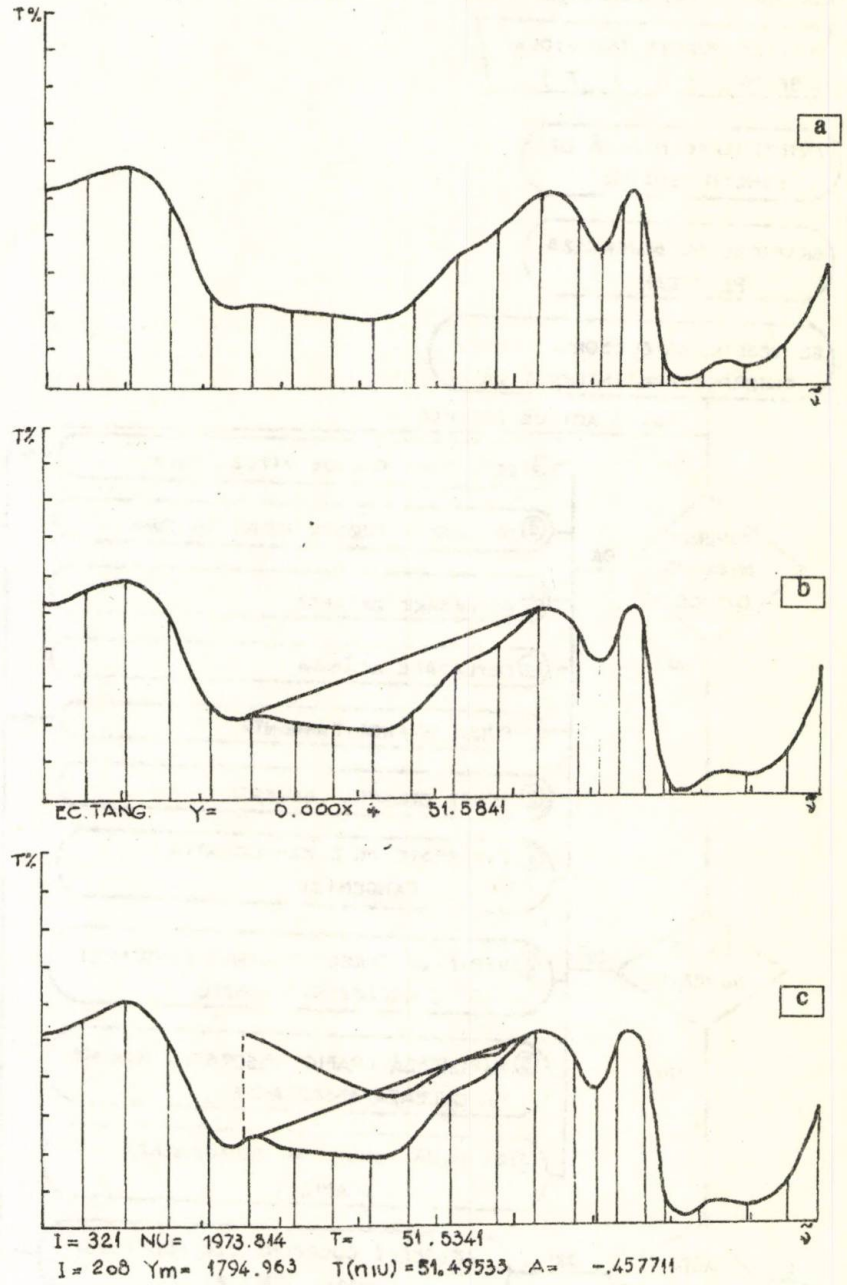



Fig.2. Prelucrarea unei benzi de absobție IR:
*a* - simularea domeniului spectral analizat; *b* - parametrizarea liniei de bază;
*c* - eliminarea fondului de absorbție și determinarea absorbantei corectate

5. Folosind tastele numerice active, se aleg două puncte de pe banda de absorbție, de abscise (numere de undă) mai mare, respectiv mai mică decât a punctelor din intervalul închis determinat de abscisele punctelor de intersecție dintre banda de absorbție și dreapta trasată. Calculatorul determină ordonatele punctelor de pe dreapta de aceeași abscisă cu cele de pe banda de absorbție din exteriorul intervalului considerat. Dreapta este acceptată ca linie de bază numai dacă coordonatele calculate sunt mai mari decât cele corespunzătoare benzii de absorbție. Dacă dreapta nu întrunește această condiție, se aleg alte puncte de pe "umerii" benzii de absorbție, după cum condiția a fost sau nu satisfăcută pentru un "umăr" sau/ și altul. Procesul iterativ de alegere și determinare a ecuației liniei de bază este scurt, deoarece dreapta trasată este vizualizată și deci eroarea în alegerea punctelor se depistează foarte repede. Astfel, verificarea calității unei drepte trasate de a fi linie de bază durează câteva secunde.

6. Odată stabilită linia de bază (afișată pe monitor și de ecuație determinată), se autorizează desenarea benzii de absorbție corectate, calculatorul eliminând fondul de absorbție ce afectează banda studiată datorită diferiților factori fizici sau chimici, interni sau externi probei. Pe monitor se pot vizualiza concomitent banda de absorbție originală și cea corectată, ca în figura 2.

7. Permite afișarea punctului curent de pe grafic. Cu ajutorul vectorului mobil (cursorului) se pot determina coordonatele ($\gamma$, $T$) maximului de absorbție, cu sensibilitatea dorită.

8. Cunoscând numărul de undă la care apare maximul de absorbție, se autorizează calcularea ordonatei corespunzătoare de pe linia de bază. Folosind apoi și valoarea ordonatei maximului de absorbție, calculatorul afișează valoarea absorbantei calculate cu formula folosită și în programul anterior. Programul permite calcularea absorbantei și fără eliminarea fondului de absorbție pentru situațiile în care această operație nu prezintă interes sau se dorește evaluarea efectului corecției prin metoda liniei de bază în comparație cu metoda tradițională.

## Concluzii

Culegerea datelor experimentale necesară prelucrării lor prin acest program prezintă ușurință practică. Folosirea de câteva ori a programului creează analistului o obișnuință ce face ca determinările să aibă loc într-un timp foarte redus și deci programul să devină convenabil și din punct de vedere economic.

Acuratețea datelor obținute cu acest program permit, în unele situații, aplicarea cu succes a spectrometriei IR și în analiza de urme. Aceasta necesită o abatere standard a rezultatelor finale de maxim 5 %, pentru ca ele să nu fie depășite de mărimea erorilor. În acest sens, numărul de minim de date experimentale, ce trebuiesc introduse în memoria calculatorului ca date primare pentru obținerea sensibilității dorite, se determină din calcule de statistică matematică[4].

Performanțele atinse de program se datorează și faptului că mărimile necesare calculului absorbantei pot fi determinate cu o acuratețe imposibil de atins prin metoda grafică.

Programul se mai pretează și la decelarea deplasării maximului de absorbție al unei anumite benzi, atestând prezența unor factori fizico-chimici perturbatori și eventual natura acestora după sensul deplasării.

Lanțul instrumental permite înregistrarea pe imprimantă a oricărei imagini obținute pe monitorul calculatorului. Aceste avantaje recomandă programul pentru practica spectrometrică calitativă și cantitativă.

## Bibliografie

1. PRAISLER, STOICA, M. și ALEXE, M., Rev. Chim. (București), nr. 3-4, 1992
2. MARINOIU, V. și alții, Metode numerice aplicate în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1986
3. MIHU,C., și DĂNEȚ, Th., Probleme pentru aplicarea matematicii în practică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
4. LITEANU, C., RICA,I., Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979

Intrat în redacție: 3 II 1994

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU

# Sulfatul de cadmiu - inhibitor al coroziunii unor aliaje de aluminiu în mediu acid

C.Z.: 620.193:66.022.373

*The cadmium sulphate behaviour as corrosion inhibitor, of various concentrations in 1m HCl concentration, is studied having as target the 99.5% purity aluminium, as well as its Al - 5Mg and AlSiMgMn alloys. The inhibition efficiency dependence upon the cadmium sulphate concentration and the optimum inhibitor concentration were established by the weight loss technique and potentiostatic polarization measurements.*

Aluminiul și aliajele sale sunt utilizate pe o arie largă în industrie la confecționarea de vase de reacție, conducte, baterii chimice. Curățarea chimică a acestor utililaje are loc, de regulă, cu soluții de acid clorhidric 1M sau 2M. De aici rezultă necesitatea studierii efectului de inhibare a coroziunii de către diverși compuși. Dintre aceștia, inhibitorii anorganici au fost mai puțin cercetați până în prezent. În această lucrare se studiază efectul sulfatului de cadmiu adăugat în diferite concentrații în soluția de acid clorhidric 1M asupra coroziunii aluminiului și a unor aliaje de alumimiu [1]. Eficiența de inhibiție este estimată prin tehnica pierderilor în greutate și prin măsurători de polarizare potențiostatică.

## Partea experimentală

*Teste de pierderi în greutate*

Materialele supuse testării sunt: aluminiu de puritate 99,5% și aliajele Al-5 Mg și Al-Si-Mg-Mn. Din aceste materiale s-au confecționat probe de dimensiuni 25x20x2 mm. Înainte de testare, probele au fost șlefuite pe hârtie metalografică, spălate cu apă distilată și acetonă și uscate în exicator.

Soluția de testare a fost HCl 1 m ca atare precum și aditivat cu $CdSO_4$ în concentrațiile $1x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $1x10^{-3}$M, $5x10^{-3}$M, $1x10^{-2}$M și $5x10^{-2}$M.

Pierderea în greutate a probelor a fost determinată după un timp de contact cu mediul corosiv de 24h. După testare, probele au fost curățate de produșii de coroziune și spălate cu apă distilată și acetonă.

*Măsurători de polarizare*

Curbele de polarizare potențiostatică au fost trasate utilizându-se un montaj potențiostatic clasic cu o celulă electrolitică de capacitate 500 ml, electrodul de lucru confecționat din aluminiu de suprafață de circa $7cm^2$, contraelectrodul de platină și electrodul de referință de calomel saturat. Înaintea fiecărei măsurători, electrodul de lucru a fost imersat în soluția de testare circa o oră pentru determinarea potențialului de stare staționară. Potențialul a fost imprimat electrodului în trepte de câte 20 mV plecând de la -1V până la -0,6V, timpul pentru fiecare măsurare fiind de 15 min. Electroliții utilizați au fost soluții de HCl 1 M aditivate cu sulfat de cadmiu în concentrațiile menționate la paragraful anterior, la temperatura camerei.

## Rezultate și discuții

Vitezele de coroziune pentru aluminiu și aliajele de aluminiu după menținerea în mediul coroziv timp de 24 h sunt prezentate în tabelul 1. Se observă că vitezele de coroziune pentru cele două aliaje de aluminiu sunt cu mult mai mari decât pentru aluminiul 99,5%, aceste aliaje putând fi evaluate ca total instabile în soluția de HCl 1M.

Ing.GHEORGHE BEIZADEA, chim.OANA IOACHIMESCU, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "I.G.Murgulescu", București

**Tabelul 1**

VITEZELE DE COROZIUNE ($g/m^2$ h) PENTRU ALUMINIU SI ALIAJE DE ALUMINIU ÎN SOLUȚIA DE HCl 1m, ADITIVATĂ CU DIFERITE CONCENTRAȚII DE SULFAT DE CADMIU

| Tipul materialului / Concentrație $CdSO_4$ | Viteză de coroziune, $g/m^2$ h | | | Eficiență de inhibație, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al 99,5 | AlMg5 | AlSiMn | Al 99,5 | AlMg5 | AlSiMn |
| 0 | 1,7942 | 114,6222 | 62,8302 | - | - | - |
| $10^{-4}$M | 1,4188 | 27,5597 | 43,7595 | 20,92 | 75,80 | 30,35 |
| $5.10^{-4}$M | 0,9871 | 16,2803 | 42,0208 | 44,98 | 85,70 | 34,71 |
| $10^{-3}$M | 0,9892 | 13,1071 | 40,1128 | 44,86 | 88,56 | 36,15 |
| $5.10^{-3}$M | 0,7892 | 19,4152 | 44,2349 | 56,01 | 83,06 | 29,59 |
| $10^{-2}$M | 1,0078 | 25,2831 | 45,0229 | 43,83 | 77,94 | 28,34 |
| $5.10^{-2}$M | 2,2789 | 37,6212 | 49,4315 | - | 67,17 | 21,32 |

Este cunoscut faptul că rezistența la coroziune a aluminiului crește odată cu creșterea purității sale [2]. Oxidul protector de aluminiu format pe metalul pur conține foarte puține defecte de rețea, astfel că viteza de dizolvare în soluții acidă este mică. În plus, chiar dacă stratul de oxid este dislocat în unele puncte, oxidul pur de aluminiu de pe suprafață nu poate acționa ca un catod eficient din cauza slabei sale conductibilități electronice.

Prezența elementelor de aliere alături de aluminiu modifică comportarea acestuia la coroziune în soluții de acid clorhidric[3], conducând la apariția unui film de oxid de aluminiu impur, film al cărui efect protector va fi redus față de cel al filmului de oxid de aluminiu pur.

Pentru toate cele trei materiale studiate se observă acțiunea de inhibare a coroziunii de către sulfatul de cadmiu. Mecanismul acestui proces are în vedere modul în care se desfășoară coroziunea aluminiului în acid clorhidric. Reacțiile anodică și catodică sunt[4]:

$$Al - 3e = Al^{3+} \quad (1)$$

$$2H^+ + 2e = H_2 \quad (2)$$

Dar prezența cadmiului, care are o valoare mare a supratensiunii de hidrogen, duce la depunerea cadmiului metalic pe suprafața aluminiului, îndepărtând ionii $H^+$ din zonă. Ca urmare, procesul catodic(2) este încetinit și treapta determinantă de viteză va fi:

$$H^+ + e = H_{ads} \quad (3)$$

unde $H_{ads}$ reprezintă atomi de hidrogen adsorbiți pe suprafața aluminiului. Deci, mecanismul prin care sulfatul de cadmiu inhibă coroziunea aluminiului în soluții de acid clorhidric este dat de controlul pe care îl exercită asupra vitezei reacției catodice.

Din tabelul 1 rezultă, pentru aluminiul 99,5%, o eficiență de inhibiție medie (44-56%), pentru AlMg5 o eficiență sensibil mai mare (88%), iar pentru AlSiMgMn o eficiența slabă (36%). Pentru fiecare din cele trei materiale studiate, acțiunea sulfatului de cadmiu de inhibare a coroziunii crește de la concentrația de $1x10^{-4}$M către o valoare maximă atinsă în domeniul $5x10^{-4}$M - $5x10^{-3}$ M, pentru ca apoi să scadă odată cu creșterea ulterioară a concentrației de sulfat de cadmiu. În cazul Al 99,5% se observă chiar o accelerare a coroziunii la concentrația maximă de $5x10^{-2}$ $CdSO_4$.

Acestă dependență a vitezei de coroziune de concentrația inhibitorului se explică prin modul de depunere a cadmiului metalic pe suprafața aluminiului. La concentrații sub $10^{-3}$M, depunerea de cadmiu este subțire și compactă, la concentrația de $10^{-3}$M, realizându-se efectul maxim de inhibiție. Peste această concentrație, cantitatea de cadmiu depus crește, cristalele se măresc, suprafața devine din ce în ce mai rugoasă, cristalele îmbrăcând o formă dezordonată. Odată cu creșterea porozității stratului de cadmiu depus, suprafața catodică se mărește, permițând degajarea hidrogenului și deci accelerând coroziunea.

Acest efect de creștere a eficienței de inhibiție odată cu concentrația până la o valoare critică, după care urmează o scădere a eficienței, este relevat și de curbele de polarizare potențiostatică trasate pentru aluminiu 99,5% în soluția de HCl 1M conținând concentrațiile de sulfat de cadmiu menționate (fig. 1).

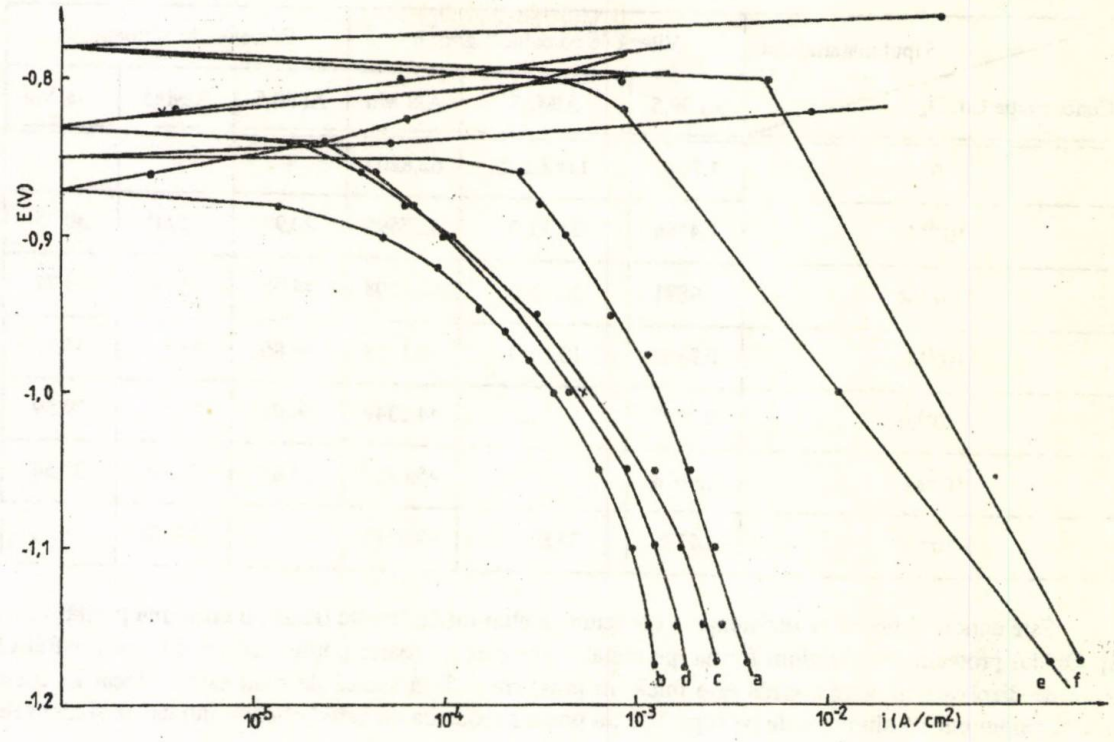



Fig. 1. Curbele de polarizare pentru aluminiu în soluție de HCl la temperatura camerei, la diferite concentrații de sulfat de cadmiu:
*a* - fără inhibitor; *b* - $1\text{-}0^{-4}$m; *c* - $5.10^{-4}$m; *d* - $10^{-3}$m; *e* - $5.10^{-3}$m; *f* - $10^{-2}$m

În figură se poate observa acțiunea inhibitorului de coroziune $CdSO_4$ asupra curbelor catodice, în timp ce modificările aduse curbelor anodice sunt neînsemnate, ceea ce confirmă că sulfatul de cadmiu inhibă procesul catodic al reacției de coroziune.

Din pantele acestor curbe catodice de polarizare s-au estimat valorile curenților de schimb $i_o$ care, la rândul lor, exprimă viteza de coroziune, întregul proces de coroziune fiind sub control catodic. Aceste valori ale curenților sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

VALORILE CURENȚILOR DE SCHIMB $i_o(\mu A/cm^2)$ EVALUATE DIN CURBELE DE POLARIZARE CATODICE PENTRU CADMIU 99,5 ÎN SOLUȚIE HCl 1 m ADITIVAT CU DIFERITE CONCENTRAȚII DE $CdSO_4$

| Concentrație | $i_o$ μA/cm² |
|---|---|
| 0 | 400 |
| $10^{-4}$m | 66 |
| $5.10^{-4}$m | 46 |
| $10^{-3}$m | 70 |
| $5.10^{-3}$m | 480 |
| $10^{-2}$m | 3 600 |

Se poate remarca scăderea valorii curentului de schimb odată cu creşterea concentraţiei de sulfat de cadmiu până la valoarea critică de $5x10^{-4}$M, dincolo de care apare o creştere a valorii curentului de schimb şi deci a vitezei de coroziune, mergând către accelerarea coroziunii.

Măsurătorile de polarizare potenţiostatică confirmă astfel că există o valoare optimă ($5x10^{-4}$M - $10^{-3}$M) a concentraţiei de sulfat de cadmiu în HCl 1 M, la care viteza de coroziune a aluminiului în acest mediu este minimă.

**Concluzii**

- Sulfatul de cadmiu este un inhibitor eficient al coroziunii aluminiului în soluţii de HCl 1M.
- Eficienţa de inhibiţie creşte odată cu concentraţia de sulfat de cadmiu până la o valoare critică, după care scade, existând posibilitatea ca inhibitorul să devină catalizator al coroziunii.
- În cazul aliajelor de aluminiu, deşi vitezele de coroziune sunt mult mai mari decât pentru aluminiul pur, acţiunea sulfatului de cadmiu de înhibare a coroziunii se menţine, urmând aceeaşi dependenţă de concentraţie inhibitorului ca şi aluminiul pur.

**Bibliografie**

1. EVANS,U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold Publishers Ltd, 1960, p. 319
2. CAI, Q.H., SHAN,Y,K., LU B şi YUAN,X.H., Corrosion, **49**, 1993, p. 486
3. SHETH, K. G. şi ROMA CHAR,T.L., Corr.Prevention Control, **9**, 1962, p. 5
4. Al-SUHYBANI, A., Coor. Prevention Control, **36**, 1982, p. 71

Intrat în redacţie : 21 1995

# Recenzie

**STELLBRINK, K.K.U.: Micromecanics of Composites. Composite Properties of Fibre and Matrix Constituents** (Micromecanicele materialelor composite. Proprietăţile materialelor composite cu fibre şi constituenţii matriţei). Ed. Hanser Publishers, München, Viena, New York (Hanser/Gardner), 1996, 118 p., 51 figuri + 5 tabele + dischetă 3,5".

Utilizarea materialelor composite (materiale plastice armate cu fibre) este în creştere datorită proprietăţilor lor mecanice şi rezistenţei la solicitările de sarcină deosebite. Aplicaţiile materialelor composite se întind de la structurile aerospaţiale foarte sofisticate până la vehiculele şi maşinile terestre.

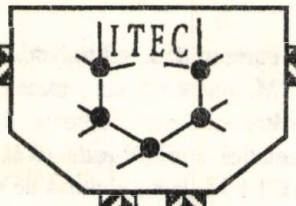
Proiectarea şi prelucrarea materialelor composite este mult mai complexă decât a metalelor şi materialelor plastice simple.

Literatura, care se referă la proprietăţile şi prelucrarea materialelor composite, este voluminoasă.

Această lucrare, precedată de o prefaţă, este divizată în 12 părţi. În partea introductivă se analizează performanţele structurale ale elementelor pentru pereţii din structuri laminate pentru construcţia apartamentelor. Partea a doua se ocupă de proprietăţile constituenţilor, iar partea a treia de proprietăţile unidimensionale ale laminatelor armate, ca: rigiditatea, coeficienţii de dilatare higrotermală şi rezistenţă. Partea a patra are ca subiect proprietăţile la răsucire ale materialelor armate, ca: rigiditatea, coeficienţii de dilatare higrotermală şi rezistenţă. În partea a cincea se dau date în legătură cu proprietăţile laminatelor cu umplutură de pulberi, ca: modulul de elasticitate, coeficienţii de dilatare higrotermală şi rezistenţă. Proprietăţile laminatelor armate sunt descrise în partea a şasea şi se referă la rigiditatea şi proprietăţile higrotermale şi estimarea rezistenţei. Partea a şaptea cuprinde date privind comportarea materialelor nonlineare. În partea a opta şi a noua se arată care este scopul analizei micromecanice a laminatelor şi instrucţiunile pentru programul MICROLAM. În partea a zecea - exerciţii şi teme. Partea a unsprezecea cuprinde un număr de 58 de referinţe şi ultima parte, a douăsprezecea, un index alfabetic pe subiecte.

Lucrarea, scrisă foarte cursiv şi concis, mai curând sub forma unui ghid, se adresează specialiştilor din domeniul cercetării, fabricării şi testării materialelor, prin prezentarea de date legate de echipamente pentru determinarea proprietăţilor mecanice şi higrotermale ale materialelor plastice armate cu fibre. Formulele selectate sunt cifrate pe o dischetă de 3,5" pentru computere MS-DOS.

C.-A. Cociaşu




**Institutul de Tehnologie Chimică**
**ITEC - Brazi**

organizează simpozionul:

## „30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC - BRAZI"

*28-29 noiembrie 1996, Ploiești**

în două secțiuni:

1. Petrochimie și chimie organică fină (Procese de prelucrare a hidrocarburilor; metode de analiză)

2. Poliolefine (sinteză; prelucrare; amestecuri și compozite; stabilizare; metode de analiză)

Relații se pot obține la :

*ing. Elena Moldovan*

**Institutul de Tehnologie Chimică**
**ITEC - Brazi**
**Cod 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* Din motive organizatorice, data acestei manifestări științifice s-a amânat, față de anunțurile apărute în *Revista de Chimie* nr. 4 și nr. 6/1996 și *Materiale Plastice* nr. 1/1996.

**Chemical Technology Institute**
**ITEC - Brazi**

organizes the following symposium:

## „30 YEARS OF RESEARCH TO ITEC - BRAZI"

*November 28-29, 1996, Ploiești**

in two sections:

1. Petrochemistry and fine organic chemistry (Hydrocarbon processing; analysis methods)

2. Poliolefines (synthesis; processing, blends and composites; stabilisation; analysis methods)

Please contact:

*eng. Elena Moldovan*

**Chemical Technology Institute**
**ITEC - Brazi**
**Code 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20**

* For organization reasons beyond our control this event has been postponed, as compared to the previous announcements in our *Revista de Chimie* issues No 4 și and 6/1996 and *Materiale Plastice* No 1/1996.

ALEXANDRU DICULESCU

# Declarații ale industriei chimice. Problema concentrațiilor mici în amestecuri de substanțe (I)

*The paper presents the proposals of the Chairman of the Expert Group on Chemical Industry Issues of the Preparatory Commisssion for the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons to resolve the problems related to Schedule 2 and Schedule 3 chemicals contained in mixtures in a low concentration. The issue is set out by the provisions of the Chemical Weapons Convention and its solution becomes urgent as the entry into force of the Convention approaches.*

Convenția privind interzicerea armelor chimice prevede, în legătură cu declarațiile privind substanțele din Listele 2 și 3:

*În general, **nu** sunt necesare declarații pentru amestecurile care conțin concentrații mici de substanțe din Lista 2 sau din Lista 3. Acestea sunt necesare, în conformitate cu principiile directoare, numai în cazurile în care se consideră că **ușurința de recuperare** din amestec a substanței respective și **masa totală** a acesteia reprezintă un risc pentru obiectul și scopul Convenției* [1].

Stabilirea limitei superioare a "concentrațiilor mici", deci a conținutului acestei noțiuni, este una din cele mai urgente probleme pe care trebuie să le soluționeze organele Comisiei Pregătitoare a Organizației pentru Interzicerea Armelor Chimice. Urgența problemei rezultă din faptul că, în următoarele luni, autoritățile naționale din statele părți la Convenție vor trebui să primească de la industria chimică date, pe baza cărora să întocmească declarațiile inițiale către Organizația pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC). (Termenul de transmitere a declarațiilor naționale este de 30 de zile de la intrarea în vigoare a Convenției, eveniment care se va produce - cu mare probabilitate - în luna aprilie 1997.)

Conținutul declarațiilor inițiale se referă, în cazul substanțelor din Lista 3 și al instalațiilor legate de acestea, la activitățile de producție, import și export desfășurate în anul 1996; în cazul substanțelor din Lista 2 și al instalațiilor legate de acestea, declarațiile vor trebui să cuprindă și cantitățile de substanță consumate sau prelucrate și se vor referi nu numai la activitățile desfășurate în anul 1996, ci și la cele din anii 1994 și 1995.

Chim. ALEXANDRU DICULESCU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

În rezolvarea problemei concentrațiilor mici, grupul de experți trebuie să țină seama de urmările pe care soluția aleasă le poate avea asupra:

- numărului de agenți economici care vor intra sub incidența Convenției;
- obligațiilor ce vor fi impuse industriei chimice;
- transparenței în relațiile dintre statele părți la Convenție și Secretariatul tehnic al OIAC.

Dezbaterile din cadrul grupului de experți pe problemele industriei chimice - organ al Comisiei Pregătitoare a OIAC, prezidat de dr. W. Beuth (Germania) - nu au reușit, până în prezent, să conducă la o soluție clară a problemei. S-a propus adoptarea, ca punct de plecare, a următoarei interpretări a textului citat mai sus:

- problema riscului reprezentat de masa totală a unei substanțe din Lista 2 sau din Lista 3 conținută într-un amestec este tratată cel mai bine prin aplicarea **pragurilor de declarare cantitative** stabilite de Convenție; (Reamintim că pragurile de declarare pe plan național pentru substanțele din Listele 2 și 3 vor fi mai mici cu 50 %, respectiv cu 33 %, față de cele stabilite de Convenție.)
- problema riscului reprezentat de concentrația unei substanțe din Lista 2 sau din Lista 3 conținută într-un amestec este tratată cel mai bine printr-o **limită de concentrație**, deasupra căreia vor fi necesare declarații, dacă masa totală depășește pragul de declarare.

Președintele grupului de experți a propus [2] adoptarea unei limite de concentrație unice, de **30 %**, pentru o substanță din Lista 2 sau 3 aflată în amestec (cu posibilitatea de a stabili excepții în cazul anumitor substanțe sau al anumitor amestecuri).

În cursul dezbaterilor din cadrul grupului de experți au mai existat și alte puncte de vedere, care ar putea fi grupate în trei curente de opinie:

- să se stabilească limita de concentrație la **10 %** pentru amestecurile conținând o substanță din **Lista 2** și la **25 %** pentru amestecurile conținând o substanță din **Lista 3**;
- să se stabilească o limită de concentrație substanțial redusă, de **3 până la 7 %** pentru amestecurile conținând o substanță din **Lista 2**;
- să se stabilească o limită de concentrație unică, de **1 %**, atât pentru amestecurile conținând o substanță din **Lista 2**, cât și pentru cele care conțin o substanță din **Lista 3**, cu posibilitatea ca, numai în anumite cazuri, să se stabilească limite de concentrație specifice, cu valori **mai mari de 1 %**.

În susținerea propunerii sale, Beuth [3] a prezentat un studiu în care arată că o limită de concentrație de 30 % ar garanta că producerea substanțelor din Lista 2 sub formă de concentrate sau de preparate rămâne o activitate declarabilă, în timp ce utilizarea acestor amestecuri de către beneficiarii din afara industriei chimice ar rămâne în afara ariei de cuprindere a Convenției privind interzicerea armelor chimice.

Exemplul ales de Beuth pentru studiul de caz este metilfosfonatul de dimetil (dimetil metilfosfonat, DMMP), o substanță folosită la ignifugare care se regăsește în Lista 2. Concluzia principală a studiului este că, dacă s-ar stabili o limită de concentrație între 10 și 20 %, o multitudine de procese de fabricație și, în special, majoritatea activităților de aplicare la fața locului, în construcții, a sistemelor de spume izolatoare, ar deveni activități declarabile sub incidența Convenției - ceea ce, cu siguranță, nu s-a avut în vedere la elaborarea Convenției.

Cel puțin în cazul declarațiilor inițiale, susține autorul, o limită de concentrație de 30 % ar asigura un echilibru rezonabil al cerințelor Convenției: pe de o parte, aceasta ar asigura pătrunderea în măsura necesară în industria chimică, excluzând obligativitatea declarării activităților de prelucrare terțiară, în domenii economice fără legătură cu chimia; pe de altă parte, datele colectate de OIAC ar fi suficiente pentru planificarea activităților de verificare ulterioare. Totodată, adoptarea acestei limite de concentrație pentru declarațiile inițiale nu exclude revizuirea ei ulterioară, dacă datele obținute s-ar dovedi insuficiente sau inadecvate.

În numărul următor al Revistei de Chimie vom prezenta în detaliu cazul DMMP-ului.

**Bibliografie**


1. *** Convenție privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora, Monitorul Oficial al României, partea I, Anul VI, nr. 356-356 bis, 22 decembrie 1994, pp. 35; 38.
2. BEUTH, W., Report to Woking Group B, Preparatory Commission for the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, 23 iulie 1996.
3. BEUTH, W., Key Industry Declaration Issues: Proposed Solutions, *ibid.*

# Cronică

## Al X-lea Simpozion Internaţional de Uscare IDS '96
## CRACOVIA - POLONIA,
## 30 iulie - 2 august 1996

IDS '96 este a 10-a aniversare a Simpozionului Internaţional de Uscare, care s-a desfăşurat în Cracovia, Polonia, atestând 20 de ani de existenţă a acestei prodigioase manifestări ştiinţifice internaţionale, iniţiată de profesorul Arun S. Mujumdar la Montreal în anul 1976. În anii 70 ai secolului nostru, operaţia de uscare a materialelor diverse era considerată mai mult o artă, deşi bazele teoretice ale procesului de uscare fuseseră descoperite şi dezvoltate de către W.K.Levis, T.H.Sherwood, A.V.Lykov şi O.Krisher. Criza de energie apărută în aceeaşi perioadă a acţionat ca un catalizator, activând cercetările şi în domeniul uscării, operaţie mare consumatoare de energie, ca, de exemplu, la uscarea hârtiei, produselor agricole, a produselor industriei chimice şi biochimice, a lemnului etc. Mii de lucrări ştiinţifice au fost publicate în această perioadă în voluminoasele *Proceedings of the IDS*, realizându-se un limbaj unitar şi consistent ştiinţific pentru cercetători, oameni de ştiinţă, producători de utilaje performante de uscare. La IDS '96, 216 persoane din circa 45 de ţări au participat la lucrări şi dezbateri pe tema cercetării fundamentale a fenomenelor de transfer care au loc în procesul de uscare, a modelării şi simulării operaţiei de uscare, asupra tehnologiilor, procedeelor şi utilajelor de uscare. Printre aceste ţări se numără constant şi România, prin lucrările înscrise de catedra de Inginerie Chimică din Universitatea Politehnica Bucureşti, şi colaboratorii acesteia din unităţile de cercetare şi producţie, dintre care în ultimii ani Centrul de Cercetări Plante Medicinale Plantavorel, Piatra Neamţ. Calitatea şi constanţa prezenţei noastre la această manifestare ştiinţifică bianuală ne-a adus recunoaşterea şcolii de inginerie chimică românească prin prezenţa unui membru în comitetul ştiinţific permanent al congresului. Lucrările ştiinţifice, în număr de 205, au fost publicate în volumele Drying '96 Part A şi B, editori C.Strumillo şi Z.Pakowski, editor de serie A.S.Mujumdar, însumând 1520 de pagini. Lucrările prezentate în sesiuni plenare şi în secţiuni, precum şi posterele au fost grupate pe tematici şi anume: fundamente de uscare, modelare şi simulare a uscării, echipamente şi tehnologii de uscare, uscarea produselor alimentare, uscarea produselor agricole, uscarea hârtiei, uscarea lemnului, uscarea produselor farmaceutice şi a biomaterialelor, uscarea produselor industriei chimice, ceramică şi materiale avansate, automatizarea în uscare. Cercetările prezentate au evoluat de la simple descrieri ale produselor de uscare a materialelor granulare, materialelor sub formă de paste, suspensii, soluţii, plăci etc., a uscării produselor specifice diferitelor industrii şi agriculturii, la mecanisme de uscare, modele complexe şi noi ale procesului de uscare, noi tehnologii şi echipamente de uscare. Pentru prima dată la IDS '96 s-a organizat o secţiune pentru uscarea produselor farmaceutice, lucrările evidenţiind interesul pentru uscarea prin îngheţare, prin tehnica atomizării, uscarea cu microunde. Lucrările de modelare şi simulare au evidenţiat progrese mari prin metode noi de rezolvare, incluzând metoda elementelor finite şi tehnicile neuronale bazate pe computerele digitale. Se remarcă intensificarea cercetărilor în noi direcţii ca: aspecte de calitate a produsului de uscare prin studiul comportării materialului în timpul uscării (contracţie, tensiuni interne, menţinere sau modificare de proprietăţi fizice, chimice), tehnologii noi de uscare ca, de exemplu, tehnologia sol-gel, îndepărtarea umidităţii formate din mai mulţi componenţi şi din lichide supercritice, uscarea cu microunde, uscarea în ciclu închis – procedeu interesant raportat la protecţia mediului (environmentally friendly drying operation), tipuri de uscătoare pentru bioproduse, produse ceramice, materiale avansate. În secţiunile uscarea bioproduselor, a lemnului şi a hârtiei s-au tratat probleme specifice uscării acestor materiale, legate de structura acestora, de comportarea în timpul uscării, calitatea produsului, consumul de energie şi optimizarea proceselor. Conferinţele plenare au tratat subiecte moderne ca: îndepărtarea termomecanică a apei : simularea procesului şi utilizarea simulărilor CFD în tehnologia de uscare; inovare în uscare; modelarea comportării redată prin relaţia tensiune - viteză de deformare în uscarea materialelor avansate; uscarea în strat fluid; baze şi dezvoltări; probleme ecologice şi de siguranţă în uscare; uscarea prin atomizare fără depozit. Următorul, al 11-lea Simpozion Internaţional IDS '96 va avea loc în Thessaloniki - Grecia, între 24-27 august 1998, continuând tradiţia forumului de un real schimb de ultime informaţii în cercetarea şi dezvoltarea procesului şi operaţiei de uscare, între cercetători, şcoli de inginerie, industrie. Sunt propuse secţiuni pe următoarele tematici: uscarea produselor alimentare şi agroalimentare; aspecte ecologice în uscare; echipamente de uscare, transpunere la scară, performanţe: simulare, proiectare şi controlul uscătoarelor; uscarea lemnului, pastelor, produselor auxiliare; uscarea hârtiei: teorie, modelare, tehnici noi de uscare; deumidificarea biomaterialelor şi a produselor farmaceutice; deshidratarea osmotică; fundamente în uscare; aspecte energetice şi eficienţa uscării; uscare solară. Anunţarea participării se poate face la:

Professor Costat B.Akridis, Chair, IDS '98, Dept. of Hydraulics, Soll Sci.&Agric.Engineering, Aristotel University of Thessaloniki, 540 06 Thessaloniki, Greece.

Professor Dimitris Marinos-Kouris, Co-chair, IDS '98, Dept.of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 157 80 Zografou-Athens, Greece.

Professor Arun S.Mujumdar, Chair of International Drying Symposiums, Dept.of Chemical Engineering, McGill University, 3480 University Str., Montreal, P.Q., Canada, H3A2A7.

IDS '98 Secretariat:

Tel.: +(3031) 99 87 48
Fax: +(3031) 99 87 29
e-mail: IDS '98 olymp.ccf.auth.gr
Http://www.chemeng.ntua.gr/ids98

*Termene limită:*

Rezumat în trei exemplare (300 cuvinte): 1 dec. 1997
Confirmarea acceptării: 31 ian. 1998
Manuscris: 15 mart. 1998
Înregistrarea preliminară: sfârşitul lui mai 1998

Gheorghiţa Jinescu

# BIOTEHNOLOGIE

## Legături multiple ale carbonului. II

Existența compușilor binari (C,H), în ale căror structuri există legături multiple, adică legături duble și legături triple, sugerează cu insistență faptul că asemenea compuși ar fi, de fapt, etape intermediare ale sintezei unor alți compuși. Există, totuși, situații fericite, în care anumite grupuri taxonomice, din rațiuni biochimice, care sunt proprii fiziologiei lor, sintetizează asemenea compuși aflați la jumătatea drumului. Spunem la jumătatea drumului, deoarece în aceste situații sensul normal al procesului biochimic este formarea, pe calea hidrogenării a unor structuri saturate. Poate ar fi chiar mai corect să vorbim despre structuri stabile și abia în această ordine de idei, ca un caz particular de stabilitate, să vorbim și despre structurile saturate. Punând problema în acești termeni, observăm, într-o legătură logică a proprietăților chimice ale compușilor lineari polinesaturați cu tendință de stabilizare structurală, că este posibilă în mod egal și realizarea unor structuri ciclice formal polinesaturate, dar în fapt extrem de stabile. Am numi în acest fel structurile aromatice și, în primul rând, cele benzenice, pe care le considerăm ca având maximum de aromatism și, deci, de stabilitate. Ar fi deci normal ca în aceste condiții să existe în natură un număr suficient de mare de compuși alchil-benzenici. Realitatea în această privință se dovedește deosebit de bogată, întrecând cu mult chiar cele mai optimiste așteptări. Astfel, există în natură nu numai alchil-benzeni cu catene lineare saturate, dar și cu catene lineare extrem de nesaturate (adică alcătuite, în marea lor majoritate, din legături triple), ca și din catene cu o nesaturare intermediară (de obicei, o anumită parte este saturată). Prezentarea tuturor acestor situații va face obiectul acestor discuții. Există în acest sens un număr apreciabil de variante, dintre care, în mod special, reținem grupa structurilor alchilice-acetogeninice, grupa structurilor polialchenice-scurte și grupa structurilor polialchenice (și alchenice) lungi, atașate nucleului $C_6$ și, nu în ultimul rând, structurile benzen-alchilice polinesaturate (cu grad foarte ridicat de nesaturare). Pentru moment vom proceda la prezentarea structurilor primei grupe în cadrul figurii 1. Compușii, ale căror formule sunt reprezentate în figura 1, sunt, în ordinea prezentării lor: (I)-*m*, metoxi, orto, *o*-glicozidul acetofenonei (din rădăcină de Primula acaulis); (II)-*p*, -metoxi, -*orto*, *o*-glicozidul acetofenonei (din rădăcină de Paeonia arborea); (III) - androsina (din rădăcină de Apocynum androsemifolium); (IV) - para-OH-acetofenona (din uleiul eteric de Populus trichocarpa); (V) - salinigrina (din Salix cinerea, Pinus picea, Amelanchier vulgaris și Clerodendron trichotomum); (VI) - paenol (din Paeonia montana, Primula auricula și Xanthorrhoea sp.); (VII) - orto, OH-meta metoxi-acetofenonă (din rizomii de Primula acaulis); (VIII) - orto-hidroxi-acetofenonă (din uleiul eteric de China glabra): (IX) - xantoxylină (din uleiul eteric de Xantoxylum și din Blumea balsamifera și Eukalyptus bakeri); (X) - 2,4,6-trimetoxi-acetofenona (din tuberculii de Lycoris radiata); (XI) - acetofenonă; (XII) - 3-metoxi, 4-hidroxiacetofenonă și (XIII) - 3,4-dimetoxiaceto-fenonă (toți trei din Iris sp., ca și naftalina, de altfel); (XIV) - eugenona (din uleiul eteric de Eugenia caryophyllata) și (XV) - metil, etil-fenil cetona (din uleiul eteric de Pandanus odoratissimus). O trăsătură generală caracteristică a tuturor acestor compuși (în marea lor majoritate acetil-benzenici) este originea lor biosintetică acetogeninică, structurile lor fiind în general structuri tetra-acetilice, mai puțin ultimii doi compuși, care au structuri pentaacetilice (și deci susceptibile de a putea genera schelete naftalinice). Așa cum se și remarcă în figura 1, compușii au, la începutul catenei laterale (adică, de regulă, acolo unde este grupa $-CH_3$), o mică săgeată care este paralelă cu catena alifatică. Această săgeată desemnează sensul desfășurării sintezei poliacetilice care se încheie la nivelul atomului de carbon $C_6$ din structura benzenică, și anume atomul care este glicolizat în compușii (I) și (II). Toți acești compuși, pe care, în limitele unor procese de hidroliză și izomerizare, i-am putea numi policetonici, ar putea suferi, la nivelul grupării cetonice propriu-zise (al celei exociclice) un proces de enolizare (pe care noi îl socotim demonstrat ca posibilitate de a se produce, prin cele ce vom expune ulterior), urmat de unul de eliminare a grupei –OH enolice cu atomul de H al celuilalt atom de carbon al legăturii duble. În aceste condiții, am putea privi toți cei 15 compuși prezentați în figura 1 drept derivați kripto-alchinici, așa cum, din punct de vedere al structurii benzenice, majoritatea pot fi considerați drept compuși kripto-cetonici. În fine, se mai constată în structura unora dintre compuși, cum ar fi (I), (III), (VII), (XII) și (XIII), existența unor grupe metoxil plasate atipic în raport cu modelul sintezei poliacetilice. Pentru a sublinia această abatere de la regula sintezei primare și pentru a sublinia faptul că aceste grupe aparțin unui proces de sinteză secundară (oxidrilantă și metilantă), aceste grupe au fost legate de nucleul

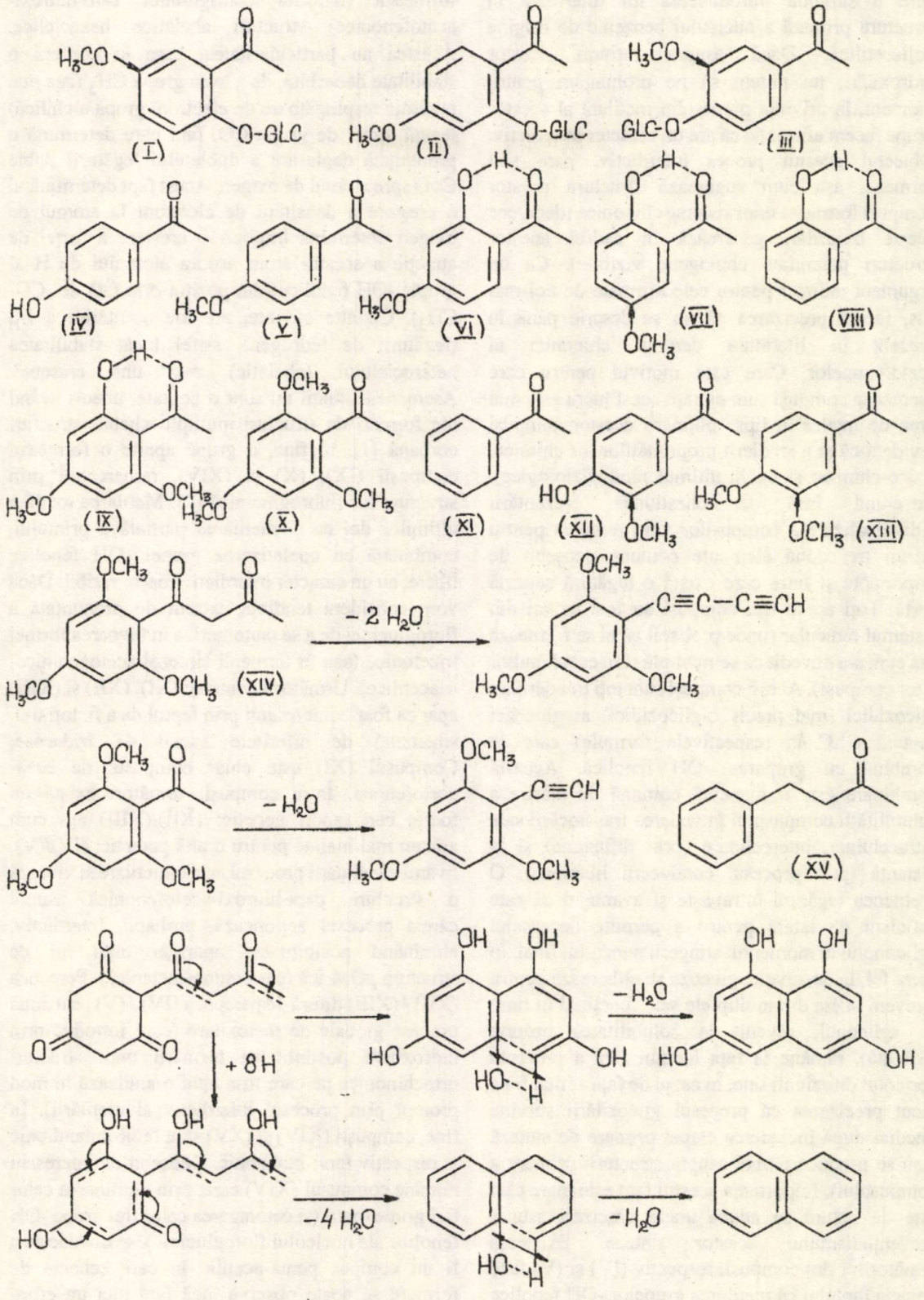


Fig. 1

benzenic printr-o valență orientată, adică nu o liniuță (cum se procedează de regulă), ci o săgeată, spre a sublinia introducerea lor ulterioară în structura primară a nucleului benzenic de origine poliacetilică. Dacă asupra rațiunii acestor hidroxilări, nu putem să ne pronunțăm pentru moment, în privința procesului metilant al acestor grupe facem afirmația că are un caracter interdictiv. Obiectul acestui proces interdictiv, pare să-l formeze, așa cum sugerează structura acestor compuși formarea unor sisteme chinonice (deoarece aceste oxidrilări generează în cadrul acestor structuri potențiale chinogene vizibile). Ca un argument indirect pentru cele afirmate de noi mai sus, facem precizarea că nu se descrie până în prezent în literatură derivați chinonici ai acetofenonelor. Care este motivul pentru care asemenea compuși sunt evitați, acest lucru este mai greu de înțeles în lipsa obținerii acestor compuși (evident că și a studierii proprietăților lor chimice, fizico-chimice și nu în ultimul rând, fiziologice). Revenind însă la chestiunea prezentării individualizate a compușilor vom remarca pentru primii trei două elemente comune deosebit de importante și între care există o legătură cauzală certă. Toți acești trei compuși au fost izolați din sistemul radicular (unde probabil că ei se formează așa cum s-a dovedit că se-ntâmplă și în cazul multor altor compuși). Acești compuși sunt toți trei derivați glicozidici (mai precis *o*-glicozidici) ai glucozei (notată GLC în respectivele formule) care se combină cu gruparea -OH fenolică. Această combinare este o manevră comună de mărire a solubilității compusului în vederea translocării sale intracelulare, intercelulare (prin difuziune) și la distanță (prin procesul conducerii liberiene). O asemenea legătură întrunește și avantajul că este suficient de labilă pentru a permite decuplajul agliconului în momentul atingerii punctului final. În acest fel, la destinație, glucoza se eliberează pentru a reveni uneia din multiplele sale funcțiuni în timp ce agliconul, revenit la solubilitatea proprie (scăzută), rămâne la fața locului fără a prezenta pericolul difuziunii sale. În cazul de față ar mai fi de făcut precizarea că procesul glicozilării survine imediat după încheierea etapei primare de sinteză (sau se produce numai asupra structurii primare a compusului). Importanța acestui fapt este mare căci este de natură să aducă unele precizări asupra secvențialismului acestor sinteze. Existența următorilor doi compuși, respectiv (IV) și (V) face dovada faptului că metilarea grupelor -OH fenolice ale structurii primare survine după desfășurarea sintezei primare, adică ele nu sunt anterioare procesului primar de sinteză (ipoteză care însă nu poate fi exclusă cu desăvârșire). În privința compușilor (VI), (VII), (VIII) și (IX) se observă că formează (datorită configurației *orto*-hidroxi-acetofenonice) structuri chelatice hexaciclice. Acestea au particularitatea, care le conferă o stabilitate deosebită, de a avea grupa $CH_3$ (cea mai puternic respingătoare de electroni grupă alchilică) legată direct de grupa CO, fapt care determină o pronunțată deplasare a dubletului legăturii duble C=O spre atomul de oxigen. Acest fapt determinând o creștere a densității de electroni la atomul de oxigen determină implicit o creștere a forței de atracție a acestui atom asupra atomului de H al grupei -OH fenolice (din poziția *orto* față de -CO-$CH_3$). Cu alte cuvinte, are loc o întărire a $L_H$ (legăturii de hidrogen), astfel încât stabilitatea heterociclului (chelatic) este una crescută. Asemenea situații nu sunt o noutate, uneori având loc formări de structuri multiplu chelate-structuri coroană [1]. În fine, o grupă aparte o formează compușii (IX), (X) și (XIV), remarcabili prin structura lor fluoroglucinică [2]. Metilarea totală a ultimilor doi ca și metilarea parțială a primului, combinată cu chelatizarea grupei -OH fenolice libere, au un caracter interdictiv foarte vizibil. Dacă vom considera tendința extrem de pronunțată a floroglucinei de a se tautomeriza în favoarea formei tricetonice (sau în termenii sintezei acetogeninice-triacetilice). Următorii compuși (XI), (XII) și (XIII) apar ca foarte interesanți prin faptul de a fi, toți trei, sintetizați de diferitele specii de Iridaceae. Compusul (XI) este chiar compusul de bază-acetofenona. Între compușii următori există un foarte cert raport genetic: (XII)/(XIII) așa cum arătam mai înainte pentru o altă pereche: (IV)/(V). În ambele situații procesul este o metilare și vizează o structură para-hidroxi-acetofenonică asupra căreia procesul acționează, probabil, interdictiv, eliminând posibilitatea apariției unui fel de structură *p*QM-ică (para-chino-metanică). Perechea (XII) / (XIII) diferă de perechea (IV) / (V) prin două procese globale de metoxilare (care introduc prin hidroxilare posibilitatea formării unor structuri ortochinonice pe care însă apoi o anulează în mod prompt prin procesul interdictiv al metilării). În fine, compușii (XIV) și (XV) sunt fenil-butandionic și respectiv fenil-butanonic. Deosebit de interesant rămâne compusul (XIV) care, prin eliminarea celor trei grupe metil (și cetonizarea celor trei grupe -OH fenolice ale nucleului floroglucinic), se dovedește a fi un compus penta-acetilic în care schema de formare se poate observa încă fără nici un efort. Această structură mai are și meritul de a putea constitui (prin enolizarea celor două grupe CO ale catenei laterale și eliminarea unui mol de apă)

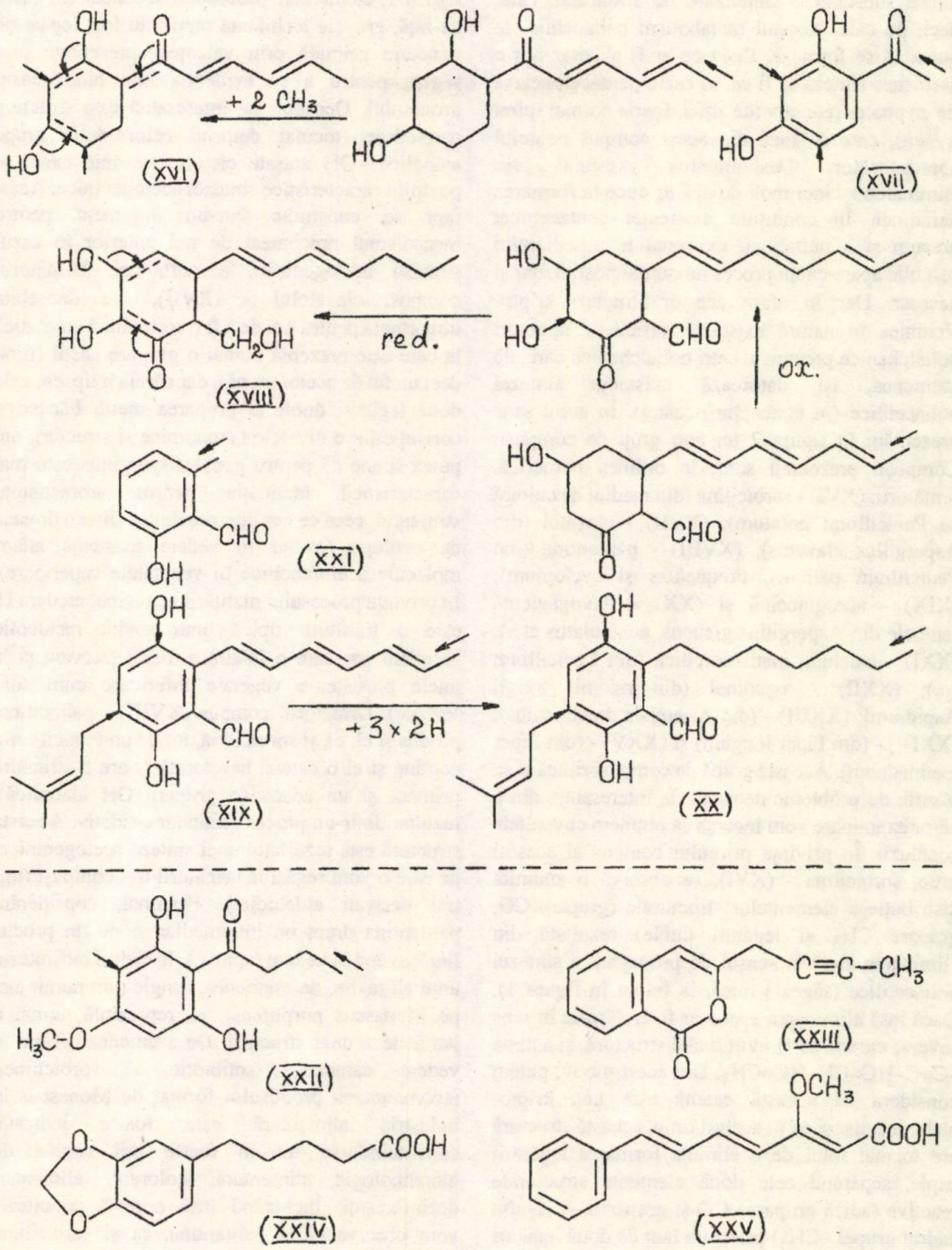

OH
O
+ 2 CH3
HO
(XVI)
(XVII)
HO
CH2OH
red.
ox.
(XVIII)
CHO
(XXI)
+ 3 x 2H
(XIX)
(XX)
H3C-O
(XXII)
C≡C-CH3
(XXIII)
OCH3
COOH
(XXIV)
(XXV)

Fig. 2

modelul ideal al formării unei structuri naftalinice (1,3,6,8-tetra hidroxi naftalina), aşa cum, de asemenea, se poate observa în figura 1. Facem această precizare deoarece naftalina însăşi este una dintre substanţele sintetizate de Iridaceae, care, deci, pe calea acestui metabolism poliacetilic, ar putea să se formeze. Ceea ce ar fi necesar într-o asemenea sinteză ar fi ca, în cazul pentacetonei, să fie un proces reductiv (de altfel, foarte normal spirei Lynen), care să facă din acest compus pentolul corespunzător. Deshidratarea acestuia prin eliminarea a cinci moli de apă ar duce la formarea naftalinei. În condiţiile existenţei pentacetonei precum şi a naftalinei, existenţa intermediarului pentolic apare ca un proces nu numai posibil, dar şi necesar. Dar în afara acestor structuri kripto-alchinice în natură există şi suficiente structuri polialchenice precum şi ceto-polialchenice care, de asemenea, îşi datorează existenţa sintezei poliacetilice (în concepţia noastră). În acest sens prezentăm în figura 2 un nou grup de compuşi. Compuşii prezentaţi sunt, în ordinea numerică, următorii: (XVI) - sorbicilina (din mediul de cultură de Penicillium notatum); (XVII) - clavatol (din Aspergillus clavatus); (XVIII) - palitantină (din Penicillium palitans, Frequentas şi cyclopium); (XIX) - auroglaucină şi (XX) - flavoglaucină (ambele din Aspergillus glaucus, echinulatus etc.); (XXI) - aldehida metil-salicilică (din Penicillium sp.); (XXII) - aspidinol (din rizomii ferigii Aspidium); (XXIII) - (din Artemisia dracunculus); (XXIV) - (din Piper longum) şi (XXV) - (din Piper methisticum). Această grupă de compuşi ridică şi ea o serie de probleme deosebit de interesante, din a căror examinare vom încerca să obţinem cuvenitele concluzii. În privinţa primului compus al acestui grup, sorbicilina - (XVI), se observă o anumită distribuţie a elementelor structurale (grupare CO, grupare $CH_3$ şi legături duble) rezultată din eliminarea $H_2O$ în sensul de propagare a sintezei poliacetilice (săgeata mică, la fel ca în figura 1). Dacă însă eliminarea apei s-ar fi desfăşurat în sens invers, catena ar fi avut o altă structură, şi anume $-C\equiv C-HC=CH-HC=CH_2$. Din acest motiv, putem considera că această catenă este una kripto-alchinică, dar şi că în acelaşi timp, această structură are tocmai rolul de a elimina formarea legăturii triple, separând cele două elemente structurale reactive (adică gruparea CO şi gruparea $-CH_2$ din cadrul grupei $-CH_3$) printr-un lanţ de două legături duble. În privinţa structurii ciclice, este dincolo de orice discuţie concluzia că aceasta trebuie considerată o structură kripto-hexadienică, în temeiul posibilei eliminări a apei pe seama celor două grupe alcoolice ale ciclului hexanic. Aşa cum se observă, de altfel, şi din figura 2, acest compus este rezultatul a două etape sintetice: una primară (esenţialmente poliacetilică) şi una secundară, în cadrul căreia se produce metilarea. Ca şi în cazul figurii 1, elementele procesului secundar (în cazul de faţă, grupele alchilante metil) au fost legate de structura primară prin valenţe reprezentate prin săgeţi, pentru a se evidenţia mai bine sensul procesului. Deosebit de interesantă este structura sorbicilinei tocmai datorită celor două grupe alcoolice –OH ataşate ciclului hexanic exact în poziţiile caracteristice sintezei acetogeninice. Acest fapt se constituie într-un argument pentru mecanismul preconizat de noi anterior în cazul sintezei acetogeninice a naftalinei. Următorul compus, clavatolul - (XVII), are deosebita importanţă pentru noi de a fi o sorbicilină aromatică la care este prezentă numai o grupare acetil (fiind deci un fel de acetofenonă), dar căreia îi lipsesc cele două legături duble şi gruparea metil. Făcând o corelaţie între nivelele taxonomice şi structuri, am putea spune că pentru genul Aspergillus este mai caracteristică înclinaţia pentru aromatismul structural, ceea ce noi interpretăm ca fiind o dovadă de evoluţie (având în vedere existenţa atâtor molecule acetofenonice în vegetalele superioare). În privinţa procesului metilării la nucleu, credem că este o trăsătură tipică unui stadiu metabolic incipient (pe care o întâlnim foarte frecvent şi la unele biosisteme vegetale inferioare cum sunt ferigile). Următorul compus (XVIII) - palitantina, produs şi el, ca şi sorbicilina, tot de un Penicillium, conţine şi el o catenă nesaturată şi are o structură primară şi un adaos (o grupare OH alcoolică), rezultat dintr-un proces secundar oxidativ. Această structură este rezultatul unei sinteze acetogeninice, pe care o vom regăsi la următorii trei compuşi (toţi trei derivaţi aldehidici). Personal, considerăm palitantina drept un intermediar şi nu un produs final, având în vedere faptul că, în cadrul biosintezei unui alt taxon, de asemenea, fungic (am numit aici pe Monascus purpurens), ea reprezintă numai o jumătate a unei structuri. De asemenea, având în vedere caracterul antibiotic al sorbicilinei, recomandarea produsului format de Monascus în industria alimentară este foarte indicată, constituindu-se într-un foarte util capital de biotehnologie alimentară: coloranţi alimentari dezinfectanţi. Închizând însă această paranteză, vom observa că şi palitantina, ca şi sorbicilina, poate fi considerată o kripto-hexadienă, dar căreia îi lipseşte (ca şi sorbicilinei) ultima legătură dublă prin care şi-ar putea dobândi aromatismul. Dacă însă vom considera posibilitatea schimbării reciproce a poziţiei grupei carbonilice cu cea

hidroxilică vecină, vom constata că o migrare prototropă transanulară (a unui atom de hidrogen de la atomul de carbon terțiar, prin care se fixează catena la ciclu, către gruparea fenilică) va face compusul perfect aromatic, având față de catena dienică o grupare –OH fenolică în poziția 4 și o grupare hidroximetil (–$CH_2$–OH) în poziția 2. În lumina unor asemenea posibilități de reacție, ar apare mult mai de înțeles apartenența palitantinei la aceeași grupă structurală de sinteză cu aldehida metil salicilică – (XXI), un compus prezent în multe medii de cultură de Penicillium sp. Această posibilă apropiere a palitantinei de aldehida metil-salicilică, precum și apartenența ei și a aldehidei metil-salicilice la aceeași grupă de sinteză cu auroglaucina – (XIX) și cu flavoglaucina – (XX) ne face să vedem în acest fapt un argument de taxonomie biochimică în sensul înrudirii genurilor Aspergillus și Penicillium. Existența auroglaucinei alături de flavoglaucină în aceiași taxoni (toți aparținători genului Aspergillus) ne face să vedem în acest fapt nu doar relația genetică dintre cei doi compuși, ci, în același timp, și importanța structurilor fenil-alchilice polinesaturate. Prezența lor la nivele taxonomice atât de modeste (fungi, adică plante fără clorofilă) este o dovadă a caracterului ancestral al acestor structuri. Dovada este cu atât mai puternică și semnificativă cu cât cei doi compuși (auro- și flavoglaucina) sunt ei înșiși fosile chimice, la al căror nivel se întâlnesc metabolismul acetogeninic și cel izoprenic. Să mai reținem în acest sens și existența grupei salicilice, o structură cu o stabilitate moderată, dar care în situația de față ar putea fi considerată, datorită vecinătății grupei fenolice –OH, drept o structură kripto-orto-chinonică [3]. În fine, așa cum am arătat [4], este vorba, în același timp, de una din puținele structuri hidrochinonice care manifestă o apreciabilă rezistență la oxidare. Acest lucru ar putea fi rezultatul și al interacțiunii cu gruparea –CHO din poziția *orto*, dar și al interacțiunii cu gruparea izoprenil din cealaltă poziție *orto*. Asupra interacțiunii cu gruparea –CHO se pot emite două ipoteze. Prima ar viza formarea unei structuri chelatice hexaheterociclice (și ar fi un nivel mai scăzut de interacțiune). A doua ar fi un proces de tautomerizare, ar fi un nivel mai ridicat de interacțiune și ar comporta și ea, ca și prima situație, posibilitatea formării unei structuri chelatice printr-o legătură $L_H$ (legătură de hidrogen). Formarea tuturor acestor compuși în cadrul metabolismului fungic se constituie într-o demonstrație a vechimii acestei linii metabolice de sinteză. Următorii compuși însă (și în figura 2 ei sunt separați de primii printr-un ax orizontal) aparțin în mod vizibil unui alt orizont taxonomic (unul superior). Astfel, compusul (XXII) - aspidinolul, este produs de o plantă verde inferioară (o ferigă) și are deci în comun cu sorbicilina, palitantina și clavatolul procesul alchilării nucleare (prin gruparea metil, reprezentată în formulă ca și în cazul compușilor enumerați anterior). Totuși, în acord cu apartenența acestui taxon la un nivel superior, se observă structura fluoroglucinică, tipică unor vegetale superioare. Compusul este și el o fenil-butanonă (2,4,6-trihidroxilată), deci un compus aflat la jumătatea drumului pe calea formării unei eventuale structuri naftalinice (adică ținem cont de echivalența grupei CO cu o legătură triplă, deci cu două legături duble și de posibilitatea ciclizării deshidratante cu una din grupele –OH fenolice aflate ambele în poziție orto și deci făcând eliminarea apei foarte posibilă din punct de vedere statistic). Este, de asemenea, interesant pentru acest compus faptul că din cele trei grupe –OH fenolice ale structurii fluoroglucinice este alchilată (metilată) numai cea situată în poziția para în raport cu catena laterală. Acest fapt ne face să conchidem că această metilare nu este una întâmplătoare, ci este interdictivă, ea blocând procesul formării unei structuri *p*-QM-ice [5] prin migrarea atomului de H al grupei –OH fenolice la gruparea CO din poziția para. Nu este exclus ca gruparea enolică apărută astfel la nivelul fostei grupe CO să se elimine, formând în *para* față de oxigenul chinonic o structură cumulenică. Despre reactivitatea unei asemenea structuri ar fi destule de spus. Pentru moment însă afirmăm că asemenea structuri cumulenice există în natură și încă în cadrul unor sisteme *n*-alchinice polinesaturate. Compusul (XXIII), produs de Artemisia dracunculus l-am prezentat nu atât ca pe o ilustrare a sintezei acetogeninice, căci în această direcție el ar necesita discuții ceva mai deosebite, ci pentru faptul că el cumulează calitatea de a fi un derivat kripto-trienic în catena laterală cu cea de a fi un compus doveditor de mecanism pentru mai vechea noastră afirmație că legătura triplă ar putea lua naștere printr-o anumită secvență de reacții. Aceasta începea cu procesul enolizării și termina cu eliminarea grupei –OH enolice. Or, în cazul de față, derivatul este, în mod vizibil, rezultatul enolizării unei grupe CO, iar stabilizarea esterică a avut loc pe calea eliminării grupei –OH enolice. (E drept că nu cu atomul de hidrogen de la celălalt capăt al legăturii duble, dar posibilitatea deshidratării enolului cetonic este considerată, în acest fel, demonstrată în sistemele naturale). Următorii doi compuși sunt ca și cel precedent, produși de plante verzi superioare (este vorba despre două specii de piper) și se găsesc

oarecum în același raport genetic în care erau compușii (XIX)/(XX), în sensul că ei corespund la două etape succesive de sinteză care își găsesc elementul comun în același proces hidrogenant. În privința acestor compuși se mai adaugă și raportul de omologie, care face din compusul (XXIV) un anumit fel de precursor al compusului (XXV), în sensul că în compusul (XXIV) catena laterală este $C_5$, în timp ce în compusul (XXV) catena laterală este $C_7$, ambii fiind acizi carboxilici, așa cum și este normal în cadrul spirei Lynen. Cei doi compuși diferă, prin urmare, prin ratia $C_2$ ($CH_3$–COOH, de fapt), caracteristica acestui proces. Prezența în compusul (XXIV) a structurii orto dihidroxilice acetalizate cu $CH_2O$ reprezintă un aspect particular și ține de anularea potențialului *orto*-chinogen printr-un proces interdictiv de metilenizare. Deosebit de interesantă este prezența, în structura compusului (XXV), a structurii metil eterice derivate de la forma enolică a unei grupe CO (de asemenea, având un plasament absolut caracteristic sintezei acetogeninice). În acest sens, compusul este un al doilea și foarte important exemplu de confirmare a ideii noastre de enolizare a grupei carboxilice CO din structurile poliacetilice în vederea eliminării care ar putea duce la formarea unor legaturi triple. Dacă primul exemplu, cel al compusului (XXIII) era o esterificare, acest exemplu este încă și mai grăitor, el fiind o eterificare. Până la formarea legăturii triple ar mai rămâne doar un pas foarte mic (în cazul de față, eliminarea unei molecule de $CH_3$–OH). În cazul ultimilor doi compuși, este deja cunoscut faptul că derivatul cu catenă saturată constituie o "eroare metabolică" în raport cu compusul final, în a cărui structură ar urma să fie integrat. În compusul (XXV) metilarea eterificantă ar putea fi considerată ca interdictivă în raport cu un eventual proces esterificant, la care să participe însăși grupa finală carboxil. Consecința unui asemenea proces ar fi trecerea sa către un curs repetabil, adică formarea unui poliester printr-un proces poliacilant. Cât de puțin utilă pentru plantă ar fi formarea unui asemenea polimer este o chestiune care urmează a fi analizată. Singura justificare a existenței unui asemenea polimer poate ar fi folosirea sa ca materie de rezervă.

M. Zamfir

**Bibliografie**


1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 2, 1993, p. 171
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 12, 1994, p.1112
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 4, 1993, p. 382
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 3, 1993, p. 275
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 11, 1994, p.1024



REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

**REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE**
**PE ANUL 1997**
**LA PUBLICAŢIILE**

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

**Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.**

**ABONAMENTE LA:**
**CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6**
**Telefon: (01) 6 37 65 00/21 sau 6 37 25 93**
**Telefax: (01) 222 91 65**
**Cont virament: 401 440 101, BCR - filiala Plevnei, Bucureşti**

PERUSE THE ROMANIAN
PUBLICATIONS

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

***Subscriptions*** *can be made at the following address:*
*CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60*

***Subscription price*** *:US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
*US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice*

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.
BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

# ELEGANTĂ, CONFORT, RAFINAMENT LA CELE MAI MICI PRETURI

## PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR :

| | | |
|---|---|---|
| FERUGINOL | 545 | Soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare |
| DECALUX P | 479 | Decapant pastă pentru pelicule vechi |
| TOP DECANOL D | 279 | Decapant lichid pentru pelicule vechi |
| MAGNACHIT | 6755 | Chituri poliesterice |
| ULTRACHIT | 6756 | Chituri poliesterice |
| REPOXAD | 3207 | Chituri epoxidice anticorozive |
| NITROCHIT | 2247 | Chit nitrocelulozic |
| GRUANT | | Grunduri anticorozive |
| EXTRACOREC | 2110 | Grunduri cu uscare rapidă |
| GUDROPOL | 3208 | Grund anticoroziv epoxi-poliamidic |
| EMAUR | 5001 | Emailuri auto |
| EMALSOLV | 5065 | Diluant pentru emailuri auto |
| AUTOVOPANT | 1205 | Mastic anticoroziv și antifonic |
| CARBUROL | 2790 | Soluție pentru curățirea carburatoarelor |
| RADIPOL | 30, 40 | Lichid antigel |
| CLARVIZOL | | Lichid pentru curățat parbrize |
| POLUXIL | 611 | Lichid pentru lustruit |
| SOLODERM | | Pastă pentru spălarea mâinilor |
| TURBOSOLV | | Lichid pentru spălarea motorului |
| ANTICOREC | 5162 | Grund anticoroziv |
| ECOR G | 4332 | Grund vinilic cu uscare rapidă pentru retuș |
| ECOR V | 4055 | Vopsea intermediară anticorozivă cu uscare rapidă |
| ECOCRIL G | 4300 | Grund acrilic anticoroziv pentru suprafețe metalice |
| REPOXAD M | 3027 | Chit epoxi cu aderență excelentă |
| SILVERPOL E | 4315 | Emailuri strat bază cu efect metalizat |
| DURALCHID E | 5800 | Emailuri opace sau metalizate și componente |

### EMAILURI PENTRU RETUȘ

| | | |
|---|---|---|
| EMA SPRAY | | Sprayuri retuș |
| ARGINPOL SPRAY | | Email argintiu pentru genți |
| ROTACRIL SPRAY | | Emailuri cu aspect metalic pentru repere auto |
| LUXACRIL | 4300 | Emailuri acrilice opace |
| METACRIL | 4350 | Emailuri acrilice metalizate |
| ACRILAC | 4305 | Lac acrilic |

## PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

| | | |
|---|---|---|
| CERADEZIN | | Adeziv pentru gresie, faianță |
| TAPEFIX | | Adeziv pentru tapet |
| VINAROM | 8206 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior |
| POLILUX | 8205 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior |
| PALUX | 6209 | Lac lucios pentru parchet |
| SUPERPALUX | 6219 | Lac lucios și mat pentru parchet și lemn |
| ALSATIL | 5072 | Emailuri pentru lemn și metal |
| PROXILIN | 1 și 2 | Grunduri anticarie și antifungii |
| IGNISTOP V | 9906 | Vopsele intumescente |
| IGNISTOP ACVA V | 8905 | (protecție antifoc) |
| PROXILAC L | 5047 | Lac alchidic pentru protecție interioară și exterioară |
| POLIMAT E | 5056 | Email cu aspect satinat |
| COPERTAN E | 5073 | Email pentru protecția tablei acoperișului |

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

# PETROBRAZI S.A.

**Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ**
**fondat 1934**

## Produce şi livrează

### PRODUSE DE RAFINĂRIE

- ⇨Toate tipurile de benzină
- ⇨Motorină
- ⇨Combustibili de focare

### PRODUSE PETROCHIMICE

- ⇨Fenol şi acetonă
- ⇨Anhidridă ftalică şi maleică
- ⇨Dimetiltereftalat
- ⇨Produse etoxilate
- ⇨Lichid de răcire
- ⇨Clorura de colină

**Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională.**

**ADRESA NOASTRA: 2011 - Brazi - Prahova**
**Tel: +40 - (0)44 - 110452, 143121**
**Telex: 19343 petrob r**
**Fax: +40 - (0)44 - 110452, 110380**

**SODA PRODUCTS WORKS GOVORA ROMANIA**

**U.S.G.**

2, Uzinei St.; 1000 Rm. Vâlcea
Vâlcea district - Romania
Tel.:+40-50/730501; Telex: 48215
Fax: +40-50/730504; +40-50/733382

# UZINELE SODICE GOVORA S.A.

**S.C. UZINELE SODICE GOVORA este cel mai mare fabricant de produse sodice din România. Înfiinţată în 1959, iniţial producând sodă calcinată şi sodă caustică, dispune de o experienţă remarcabilă şi este o firmă cu tradiţie în domeniu.**

**Produse purtând marca U.S.G. sunt exportate în peste 40 de ţări şi sunt recunoscute pentru calitatea lor.**

**În prezent, gama de produse a U.S.G. cuprinde:**

- ***SODĂ CALCINATĂ (UŞOARĂ ŞI GREA)***
- ***SODĂ CAUSTICĂ (LICHIDĂ, BLOC, FULGI)***
- ***SITE MOLECULARE***
- ***SULFURĂ DE SODIU***
- ***SILICAT DE SODIU (LICHID, SOLID)***
- ***DETERGENŢI (PULBERE)***

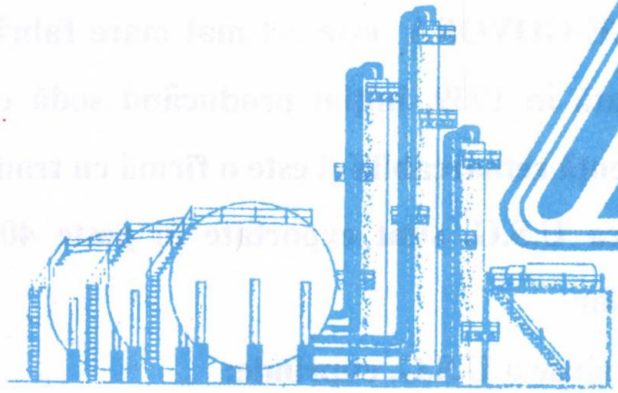
**Tradiţia, experienţa, tehnologia avansată, calitatea superioară a produselor noastre, flexibilitatea şi corectitudinea în afaceri sunt atuurile Uzinelor Sodice Govora.**

**CONTAŢI PE EXPERIENŢA NOASTRĂ**

**U.S.G. NU VĂ VA ÎNŞELA AŞTEPTĂRILE !**

# PETROMIDIA S.A.

8736 - CONSTANTA
DN 22 B. KM 23



## CEA MAI BUNA ALEGERE

Tel: 041-664600
041-661404

Telex: 14207; 14402

Fax: 041-638452

## VĂ OFERIM PRODUSELE NOASTRE :

☞ COMBUSTIBILI PETROLIERI

- BENZINE
- MOTORINE
- PETROL
- ARAGAZ
- COCS DE PETROL

☞ PRODUSE PETROCHIMICE

- POLIETILENE
- POLIPROPILENA
- ANTIGEL

☞ DIVERSE

- SULF
- SACI
- PUNGI
- FOLIE
- BIDOANE
- CAPACE
- DOPURI

## JOINT VENTURES :

**OLTGROUP S.R.L.: PVC granule** pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

## THE BEST IN CHEMICALS

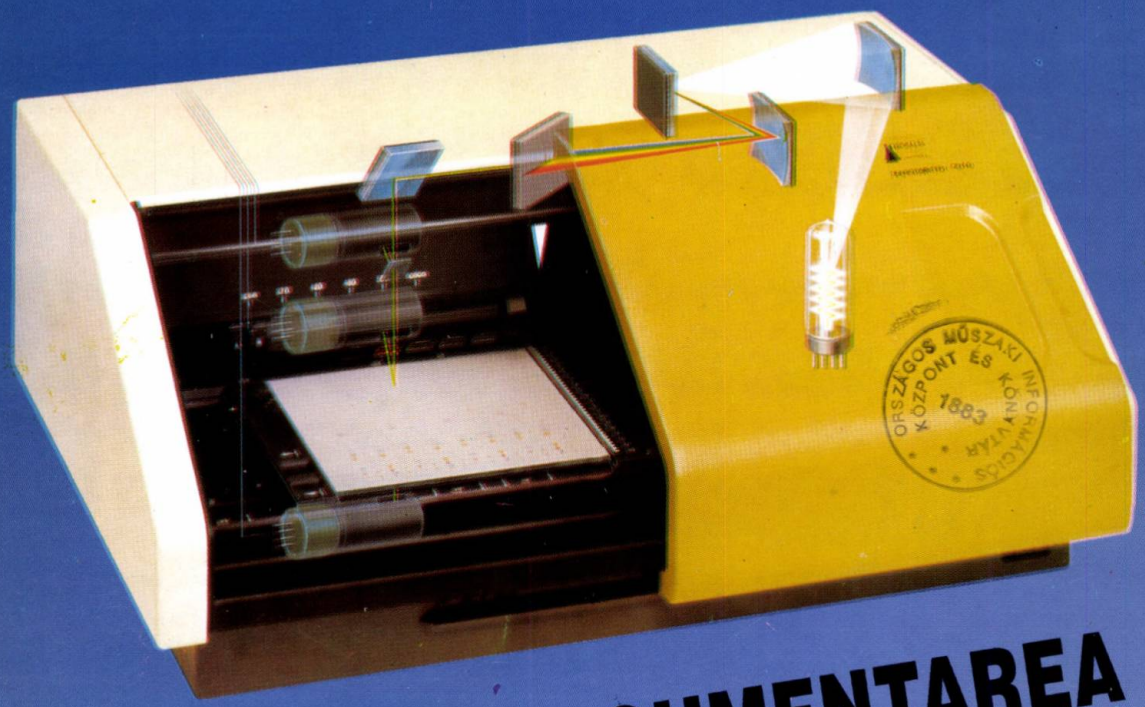
Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

# DESAGA DENSITOMETRU CD 60




# ANALIZAREA, DOCUMENTAREA CROMATOGRAMELOR ÎN STRAT SUBȚIRE ȘI GEL ELECTROFOREZELOR

- *Determinări in reflexie, transmisie, absorbţie şi fluorescenţă*
- *Domeniu spectral 200-700 nm*
- *Monocromator cu 1200 linii/mm*
- *Viteză liniară*
  *20 mm/s rezoluţie max. 50 µm*
  *10 mm/s rezoluţie max. 25 µm*
- *Dimensiune max. a plăcii: 265x200x3 mm*
- *Surse de lumină:*
  *lămpi deuteriu, wolfram-halogen, mercur*
- *Software pentru operare şi colectare date*
- *Analiză cantitativă, calibrare*
- *Înregistrarea spectrului, confirmarea calităţii*
- *Corecţie a fundalului*
- *Determinări simultane la multiple lungimi de undă*
- *Imagini tridimensionale*

*Distribuitor:* **ABL&E Instruments ănd Accessories**
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475

E 1446
F F
8 000000 251459

Octombrie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (10) - 1996
ISSN 0034 - 7752

CHIMINFORM DATA S.A.

# REVISTA DE CHIMIE

10 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

## JOINT VENTURES :

**OLTGROUP S.R.L.: PVC granule** pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

octombrie 1996
vol. 47, pag. 887 - 986
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (10) 887 - 986 (1996)
ISSN 0034-7752

10

COLEGIUL DE REDACȚIE :
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,

PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

| | | |
|---|---|---|
| I. BOLOCAN și F. CUIBAN | 891-899 | Copiroliza etanului și propanului cu propena |
| MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU și VALERIA POCOL | 900-905 | Caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizați în reacția de oxidare totală a benzenului. I. Catalizatori oxidici de tip Co-Cr suportați pe γ-alumină și aluminosilice |
| CORINA FLORESCU, G. DUCA, C. ANDREI, I. HOGEA și ECATERINA OPREA | 906-910 | Influența parametrilor de reacție asupra randamentului de obținere a unor compuși HALS de tip esteri piperidinilici ai acizilor grași |
| N. RĂȘANU, D. MANDALOPOL și DANIELA APOSTOL | 911-913 | Cracarea termică a oligomerilor de polietilenă |
| DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA și F. CHIRILĂ | 914-921 | Limitele de explozie ale amestecului dimetileter-aer în prezența dioxidului de carbon la temperatura și presiunea ambiantă |
| H. PAVEN | 922-927 | Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică lineară. II. Cuplajul Takayanagi-Kawai |
| GABRIELA MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA și I. MIU | 928-933 | Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu. II. Studiul procesului de dizolvare-reacție |
| CRISTINA NAȘCU și VALENTINA VOMIR | 934-941 | Filme de sulfură de cupru. Obținere și proprietăți optice |
| A. DOBROVICESCU | 942-950 | Analiza instalației de lichefiere prin destindere adiabată în detentor și laminare |
| ALINA CATRINEL ION, I. ION, LUMINIȚA BARBU și C. LUCA | 951-955 | Electrod anion selectiv cu membrană lichidă pentru determinarea anionului $Cl^-$ utilizând ca substanță activă compuși organostanici |
| M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU și VIRGINIA DĂSCĂLESCU | 956-961 | Coroziunea oțelurilor API Grad J-55 și P-105 în mediu acid |
| MIHAELA MOCIOI | 962-965 | Separarea ionilor $PO_4^{3-}$ din ape reziduale prin cristalizare pe suport granular |
| * * * | 967-970 | Convenția privind interzicerea armelor chimice va intra în vigoare la 29 aprilie 1997 |
| | | SCURTE COMUNICĂRI |
| VIORICA PARASCHIVESCU, G. IONESCU și A. DUCA | 971-973 | Transportori de oxigen cu cobalt (II). II. Studiu cinetic |
| GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP și D. LUBENESCU | 974-975 | Considerații privind prezența platinei în cenușile de termocentrală |

• Biotehnologie 976 • Cronică 913, 966 •

# CONTENTS

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
Ethane and Propane Copyrolysis with Propene 891
MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU, VALERIA POCOL
Characterization of Bimetallic Oxide Catalysts Used in Benzene Total Oxidation Reaction. I. Co-Cr-Type Oxide Catalysts on γ-Alumina and Alumina-Silica Supports 900
CORINA FLORESCU, G. DUCA, C. ANDREI, I. HOGEA, ECATERINA OPREA
Reaction Parameters Influence upon the Yield of Some Fatty Acids Piperidine Esters-Type Hals Compounds 906
N. RĂȘANU, D. MANDALOPOL, DANIELA APOSTOL
Polyethylene Olygomers Thermal Cracking 911
DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA, F. CHIRICĂ
Dimethyl-Air Mixture Explosion Limits in the Presence of Carbon Dioxide, at Ambient Temperature and Pressure 914
H. PAVEN
Coupling Interactions and Morphological Selection Rules in Solid Binary Compositions Having Lineary Viscoelastic Behaviour. II. Takayanagi-Kawai Coupling 922
GABRIELA MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
Potassium Nitrate Production from Calcium Nitrate. II. Dissolution-Reaction Process Study 928
CRISTINA NAȘCU, VALENTINA VOMIR
Copper Sulphide Films Production and Optical Properties 934
AL. DOBROVICESCU
Liquefaction Plant Analysis by Adiabatic Expansion in a Flash Expander and Lamination 942
ALINA CATRINEL ION, I. ION, LUMINIȚA BARBU, C. LUCA
Anion-Selective Electrode with Liquid Membrane Used in Determining $Cl^-$ Anion and Having Organo-Static Compounds as Active Ingredient 951
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
API Grade J-55 and P-105 Steels Corrosion in Acid Medium 956
MIHAELA MOCIOI
$PO_4^{3-}$ Ions Separation from Waste Waters by Crystallization on a Granular Support 962
* * * The Convention on Chemical Weapons Banning will come into force on April 29-th 1997 967
SHORT COMMUNICATIONS
VIORICA PARASCHIVESCU, G. IONESCU, A. DUCA
Oxygen Carriers with Cobalt (II). II. A Kinetic Study 971
GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, D. LUBENESCU
Considerations Upon Platinum Presence in the Thermopower Station Ashes 974

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
Copyrolyse d'éthane et du propan avec le propène 891
MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU, VALERIA POCOL
Caractérisation des catalyseurs oxydiques bimétalliques utilisés dans la réaction d'oxydation totale du benzène. I. Catalyseurs oxidiques de type Co-Cr supportés sur γ-alumine et alumosilice 900
CORINA FLORESCU, G. DUCA, C. ANDREI, I. HOGEA, ECATERINA OPREA
Influence des paramètres de réaction sur le rendement d'obtention des quelques composés Hals de type esters pipéridiniliques des acides gras 906
N. RĂȘANU, D. MANDALOPOL, DANIELA APOSTOL
Craking thermique des oligomères de polyéthylène 911
DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA, F. CHIRICĂ
Limites d'explosion de la composition diméthyléther-Al en présence du dioxide de carbone à température et pression ambiante 914

* * * Das Abkommen über die Verbietung der chemischen Waffen wird am 29 April 1997 in Kraft treten 967
KURZE MITTEILUNGEN
VIORICA PARASCHIVESCU, G. IONESCU, A. DUCA
Sauerstoff-Förderer mit Kobalt (II). II. Kinetikstudium 971
GHEORGHIŢA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, D. LUBENESCU
Betrachtungen über die Gegenwart Platin in den Kraftwerksaschen 974

**Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

И. БОЛОКАН, Ф. КУЙБАН
Сопиролиз э́тана и пропана с пропеном 891
МИХАЭ́ЛА ТЕОДОРЕСКУ, И. СИТАРУ, В. ДЖЕОРДЖЕСКУ, ВАЛЭ́РИЯ ПОКОЛ
Характеризование оксидных биметаллических катализаторов использованных в реакции польного окисления бензола. I. Оксидные катализатроы типа Co-Cr, выдерживанные на γ-окиси алюминия и алюминокремневым ангидриде 900
КОРИНА ФЛОРЕСКУ, Г. ДУКА, К. АНДРЕЙ, И. ХОДЖЕА, Э́КАТЕРИНА ОПРЕА
Влияние реакционных параметров на э́ффективности получения некоторых Hals соединений типа пиперидильных э́фиров жирных кислот 906
Н. РЭ́ШАНУ, Д. МАНДАЛОПОЛ, ДАНИЭ́ЛА АПОСТОЛ
Термический крекинг полиэ́тиленновых олигомеров 911
ДОМНИНА РЭ́ЗУШ, Д. ОАНЧЕА, Ф. КИРИЛЭ́
Пределы взрыва смеси диметилэ́фира - Al в присутствии двуокиси карбона при температуре и давлении окружающей среды 914
Х. ПАВЕН
Сценные взаимодействия и морфологические правила отбора в твёрдых бинарных композитах с линеарном вискоэ́ластическом поведением. II. Сценка Takayanagi-Kawai 922
ГАБРИЭ́ЛА МОЧЬОАКЭ́, О. ПОПА, И. ДОКА, И. МИУ
Получение селитры из кальциевой селитры. II. Изучение процесса растворения - реакция 928
КРИСТИНА НАШКУ, ВАЛЕНТИНА ВОМИР
Плёнки сульфида меди. Получение и оптическте характеристики 934
Ал. ДОБРОВИЧЕСКУ
Анализ ожижённого устройства путём адиабатического разрежения и прокатки 942
АЛИНА КАТРИНЕЛ ИОН, И. ИОН, ЛУМИНИЦА БАРБУ, К. ЛУКА
Анион-селективный э́лектрод с жидкой мембраной для определения аниона $Cl^-$ используя в качестве активного вещества - органо-статичные соединения 951
М.В. ПОПА, ВИКТОРИЯ КОЖОКАРУ, ВИРДЖИНИЯ ДЭ́СКЭ́ЛЕСКУ
Коррозия сталей API Grad J-55 и P-105 в кислотной среде 956
МИХАЭ́ЛА МОЧЬОЙ
Разделение ионов $PO_4^{3-}$ из остаточных водах путём кристализации на гранулярном суппорте 962
* * *
Соглашение относительно запрещения химического оружия будет войти в силу в 29-ом апреле 1997-ого года 967
КРАТКИЕ СООбЩЕНИЯ
ВИОРИКА ПАРАСКИВЕСКУ, Г. ЙОНЕСКУ, А. ДУКА
Окисные транспортёры с кобальтом (II). II. Кинетическое исследование 971
ГЕОРГИЦА ЖИНЕСКУ, Ф. АУРЕЛИЯН, Г. ФИЛИП, Д. ЛУБЕНЭ́СКУ
Соображения относительно присутствия платины в термоцентральных золах 974

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

H. PAVEN
Interactions de couplage et régles de sélection morphorhéologique dans les composites binaires solides à comportement viscoélastique linéaire. II. Couplage Takayanagi-Kawai 922
GABRIELA MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
La fabrication d'azotate de potassium en partant d'azotate de calcium.
II. Étude du processus de dissolution - réaction 928
CRISTINA NAȘCU, VALENTINA VOMIR
Pelicules de sulfure de cuivre. Obtention et propriétés optiques 934
AL. DOBROVICESCU
Analyse de l'installation de liquéfaction par détente adiabatique et par laminage 942
ALINA CATRINEL ION, I. ION, LUMINIȚA BARBU, C. LUCA
Électrode anion sélective à membrane liquide pour la détermination d'anion $Cl^-$ en utilisant comme substance active les composés organo-statiques 951
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
Corrosion des aciers API Grad J-55 et P-105 en milieu acide 956
MIHAELA MOCIOI
Séparation des ions $PO_4^{3-}$ dans les eaux résiduelles par cristallisation sur support granulaire 962
* * * Convention concernant l'interdiction des armes chimiques entrera en vigueur le 29 aprile 1997 967
BREVE COMMUNICATIONS
VIORICA PARASCHIVESCU, G. IONESCU, A. DUCA
Transporteurs d'oxygène à cobalt (II). II. Étude cinétique 971
GHEORGHIȚA JINESCU, F. AURELIAN, G. FILIP, D. LUBENESCU
Considérations concernant la présence de la platine dans les cendres de thermo-électrique 974

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
Einfluss von Propen auf die Pyrolyse von Äthan und Propan 891
MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU, VALERIA POCOL
Charakterisierung der in der Totaloxydationsreaktion des Benzols eingesetzten Bimetalloxidkatalysatoren. 900
I. Co-Cr-artige Oxydkatalysatoren auf γ-Aluminiumoxyd- und Alumosiliziumdioxydträgern
CORINA FLORESCU, G. DUCA, C. ANDREI, I. HOGEA, ECATERINA OPREA
Einfluss der Reaktionsparameter auf den Gewinnungswirkungsgrad von Verbindungen Hals der Type Piperidimilester der Fettsäuren 906
N. RĂȘANU, D. MANDALOPOL, DANIELA APOSTOL
Thermische Verkrackung von Polyäthylenoligomeren 911
DOMNINA RĂZUȘ, D. OANCEA, F. CHIRICĂ
Explosionsgrenzen des Gemisches Dimethyläther-Luft in Gegenwart von Kohlendioxyd bei Umgebungstemperatur und- druck 914
H. PAVEN
Kopplungswechselwirkungen und morphorheologische Auswahlregeln in festen binären Verbunden mit zähelastichen linearem Verhalten. II. Kopplung Takayanagi-Kawai 922
GABRIELA MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
Gewinnung von Kaliumnitrat aus Kalziumnitrat. II. Studium zum Prozess von Lösung-Reaktion 928
CRISTINA NAȘCU, VALENTINA VOMIR
Schichten (Filme) von Kuppersulfid. Gewinnung und optische Eigenschaften 934
AL. DOBROVICESCU
Untersuchung der Verflüssigungsanlage durch adiabatische Entspannung im Entspanner und Drosselung 942
ALINA CATRINEL ION, I. ION, LUMINIȚA BARBU, C. LUCA
Selektive Anionelektrode mit flüssiger Membran zur Bestimmung des $Cl^-$-Anions unter Verwendung von organostatischen Verbindungen als Wirkstoff 951
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
Korrosion der Stähle API Grad J-55 und P-105 in saurem Milieu 956
MIHAELA MOCIOI
Abscheidung der Ionen $PO_4^{3-}$ aus den Abwässern durch Auskristallisation auf Granulatträger 962

ION BOLOCAN
FLAVIAN CUIBAN

# Copiroliza etanului și propanului cu propena

C.Z.: 66.092

*Thermal decomposition of the ethane-propene and propane-propene mixtures (5-25%) was studied in the range of 750-825°C and reaction time 0.2-1.6 sec. The pyrolysis of ethane is strongly inhibited by the presence of propene while the inhibiting effect on the high temperature propane pyrolysis is slight and only for large amounts of propene into the mixture (over 15%). The yield of ethene is only slightly modified by propene in the pyrolysis of propane at high severities. The type and concentration of chain-carrying radicals are modified significantly only when the propagation of alkane decomposition occurs predominantly through hydrogen atoms which are changed into less reactive radicals in reactions with propene. The bimolecular reaction: $C_3H_6 + C_3H_8 \longrightarrow 2C_3H_7$ for the pyrolysis of propane-propene mixtures was confirmed.*

Propena, care se formează în etapele primare ale descompunerii termice a alcanilor sau care este prezentă ca impuritate în alcanii supuși pirolizei, se descompune parțial în condițiile procesului, cu repercusiuni asupra conversiei și distribuției produșilor. Majoritatea cercetătorilor apreciază că descompunerea propenei decurge radicalic, printr-un lanț de reacții care este mai scurt comparativ cu piroliza alcanilor și că formarea produșilor este precedată de o perioadă de inducție. Se admite, de obicei, că propena generează radical alil, mai puțin reactiv decât radicalii alchilici, și induce implicit inhibarea descompunerii alcanilor. Analiza datelor publicate nu permite generalizarea efectului propenei asupra pirolizei etanului și propanului, dependent de concentrația sa în amestec și de severitatea procesului. Majoritatea studiilor de literatură [1-3] au fost efectuate în sistem static la temperaturi relativ joase și timpi mari de reacție, cu scopul de a evidenția inhibarea descompunerii alcanilor sub influența propenei, pentru conversii mai mici de 5%. În aceste condiții se surprinde îndeosebi influența produșilor primari care apar din descompunerile termice ale amestecului de reacție, fapt care nu permite generalizarea concluziilor pentru condiții similare celor industriale unde conversiile sunt ridicate. Piroliza alcanilor cu adaos de propenă la temperatură ridicată și timp scurt de reacție este abordată într-un număr redus de lucrări [4-6] și doar pentru concentrații mici de propenă în amestec. Din aceste date rezultă că nu este cunoscută ponderea participării propenei în diferite etape de descompunere a alcanilor, la temperaturi ridicate și timpi scurți de reacție, care ar trebui să se repercuteze prin modificări ale stoichiometriei procesului dependent de temperatură, timp de reacție și mai ales de proporția de propenă din alimentare.

Cunoașterea acestor modificări ar permite, totodată, o mai bună selecție a reacțiilor care se includ în toate procesele de simulare a pirolizei alcanilor.

Autorii au studiat cantitativ descompunerea termică a etanului și propanului în prezența propenei pe un domeniu larg de concentrații și conversii, apropiate celor practicate industrial, cu scopul de a obține dovezi experimentale privind modul în care se modifică efectul inhibitor al propenei dependent de concentrația sa în amestec și de severitatea reacției.

Conf.dr.ing. ION BOLOCAN și prof.dr.ing. FLAVIAN CUIBAN, Universitatea Petrol-Gaze, Ploiești. Facultatea Tehnologia Petrolului și Petrochimie

**Condiții experimentale și prelucrarea datelor**

S-au efectuat experiențe de piroliză a etanului și propanului cu adaos de 5%, 15% și 25% vol. propenă în intervalul de temperatură 750-825°C și timp de reacție ($\tau$) între 0,15-1,6 s. Experimentările s-au efectuat în sistem dinamic, la presiune atmosferică, într-un reactor de cuarț descris în lucrarea [7]. Etanul, propanul și propena au avut grade de puritate cromatografică de 99,5, 99,3 respectiv 99,5%. Produșii de reacție au fost analizați gaz-cromatografic. Hidrocarburile $C_2$-$C_4$ s-au separat pe o coloană de alumină activă cu o lungime de 4 m și diametrul interior de 4 mm, iar metanul și hidrogenul pe o coloană de cărbune activ cu lungime de 2 m și diametrul interior de 4 mm. Conversia ($\mathcal{X}$), randamentele ($\eta_i$) și constanta de viteză de ordinul 1 s-au calculat cu relațiile:

$$\mathcal{X} = \frac{\text{gr. C din etanul (propanul) transformat}}{\text{gr. C din etanul (propanul) alimentat}} \cdot 100$$

$$\eta_i = \frac{\text{moli materie primă transformată în produsul "}i\text{"}}{\text{moli materie primă alimentată}} \cdot 100$$

$$k = \frac{1}{\tau}\left(2\ln\frac{1}{1-\mathcal{X}} - \mathcal{X}\right)$$

*Piroliza etanului*

Se constată că adaosul de propenă determină scăderea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură și timp de reacție investigat (fig. 1.). Efectul propenei se diferențiază dependent de concentrația sa în amestec, de timpul de reacție și de temperatură. Astfel, la temperatura de 825°C, scăderea conversiei etanului se accentuează cu creșterea timpului de reacție și a concentrației propenei în alimentare.

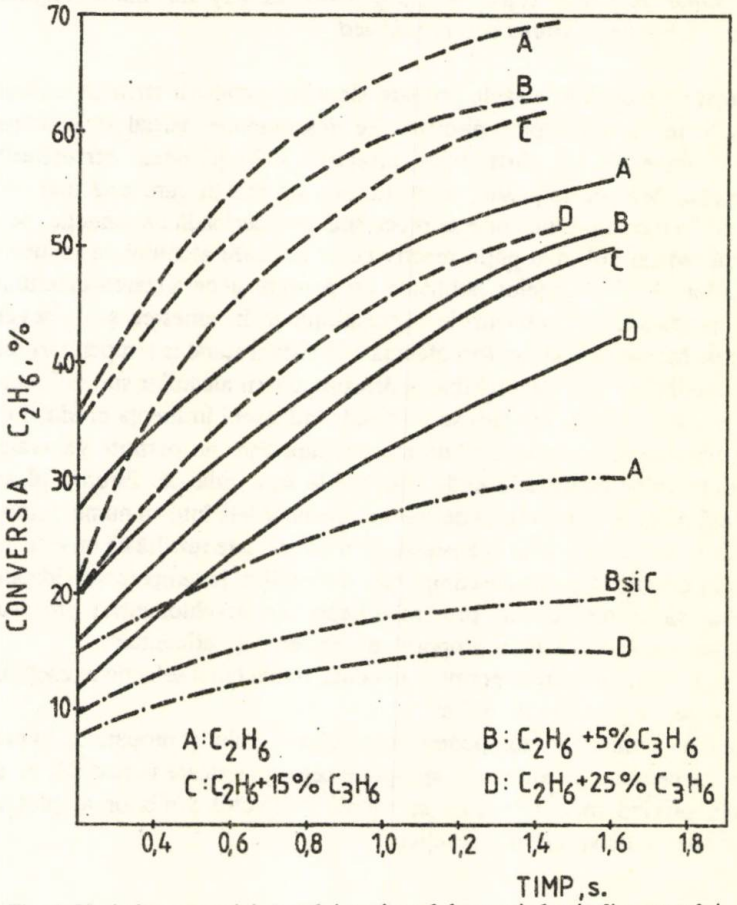



Fig. 1. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului și a amestecurilor etan-propan: -.- 750°C; — 800°C; ---825°C.

Pentru o valoare a timpului de reacție de o secundă, conversia scade cu aproximativ 6% pentru amestecul etan cu 5% propenă și cu 20% în cazul amestecului etan cu 25% propenă. La temperatura de 750°C, conversia scade în aceeași măsură pentru concentrații de 5%, respectiv 15% propenă în alimentare, efectul inhibitor fiind mai pronunțat la timp lung de reacție. Adaosul de propenă determină reducerea randamentului de etenă la temperaturi moderate (750-800°C) și timpi scurți de reacție, efect care se accentuează cu creșterea concentrației propenei (fig. 2). La temperatură ridicată (825°C) și concentrație de 5% propenă în alimentare, randamentul de etenă nu se modifică practic, în timp ce pentru concentrații mai mari de propenă se constată că randamentul de etenă scade semnificativ doar pentru timpi mai mici de 0,8 s.

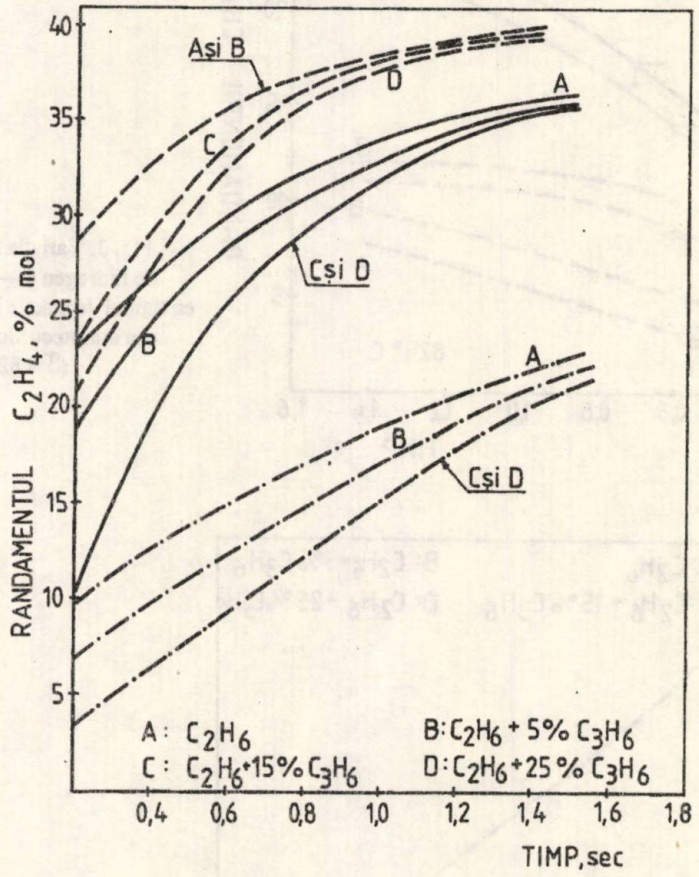



Fig. 2. Variația randamentului de etenă cu timpul de reacție la piroliza etanului și a amestecurilor etan-propenă: -.- 750°C; —— 800°C; --- 825 °C.

Randamentele de hidrogen și metan scad, respectiv cresc la piroliză în prezența propenei modificările fiind mai pronunțate la temperaturi de 800-825°C și concentrații mari de propenă în amestec. Randamentul $H_2$ scade cu circa 1% în cazul amestecului etan + 5% propenă și cu aproximativ 6% pentru amestecul etan +15% propenă, atunci când temperatura de piroliză este de 825°C, iar timpul de reacție egal cu o secundă (fig. 3). Propena în concentrație de 25% determină creșterea doar în mică măsură a randamentului de butadienă. Este demn de semnalat că proporția propanului în gazul cracat obținut la copiroliza etanului cu propenă este de circa 2-3 ori mai mare comparativ cu cea obținută la piroliza etanului singur.

Curbele de variație a concentrației propenei din gazul cracat cu timpul de staționare la diferite temperaturi (fig. 4) relevă următoarele:

- concentrația propenei în efluentul obținut la piroliza etanului singur este foarte redusă (maxim 1,5% mol);
- creșterea temperaturii și a timpului de staționare duce la mărirea pronunțată a conversiei propenei din alimentare (la 825°C și timp de o secundă, conversia propenei este de aproximativ 92% în timp ce pentru 0,3 s, conversia propenei este de circa 50%);
- mărirea temperaturii de la 800 la 825°C în cazul amestecului bogat în propenă (25%) are ca efect creșterea conversiei propenei de la 84 la 92%.

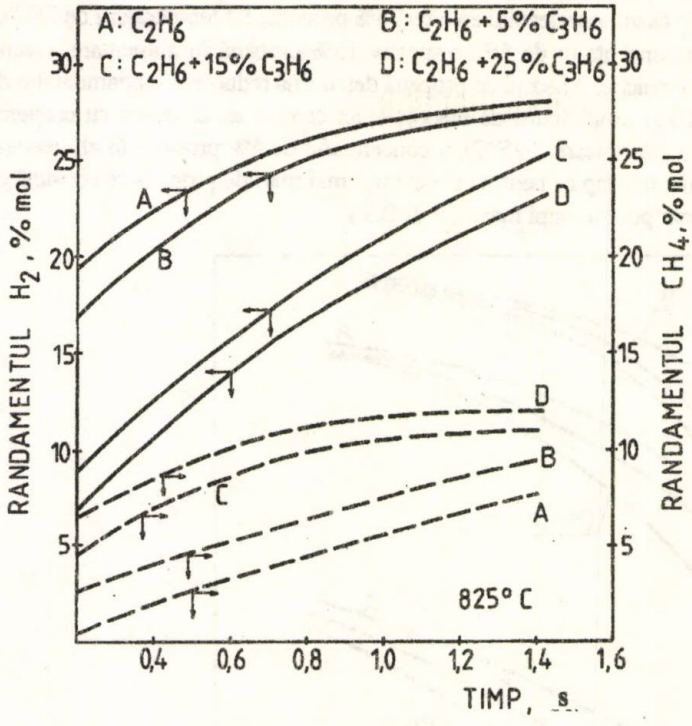



Fig. 3. Variația randamentelor de hidrogen (——) și metan (--) cu timpul de reacție la piroliza etanului și a amestecurilor etan-propenă ($\mathcal{T}$ = 825°C).

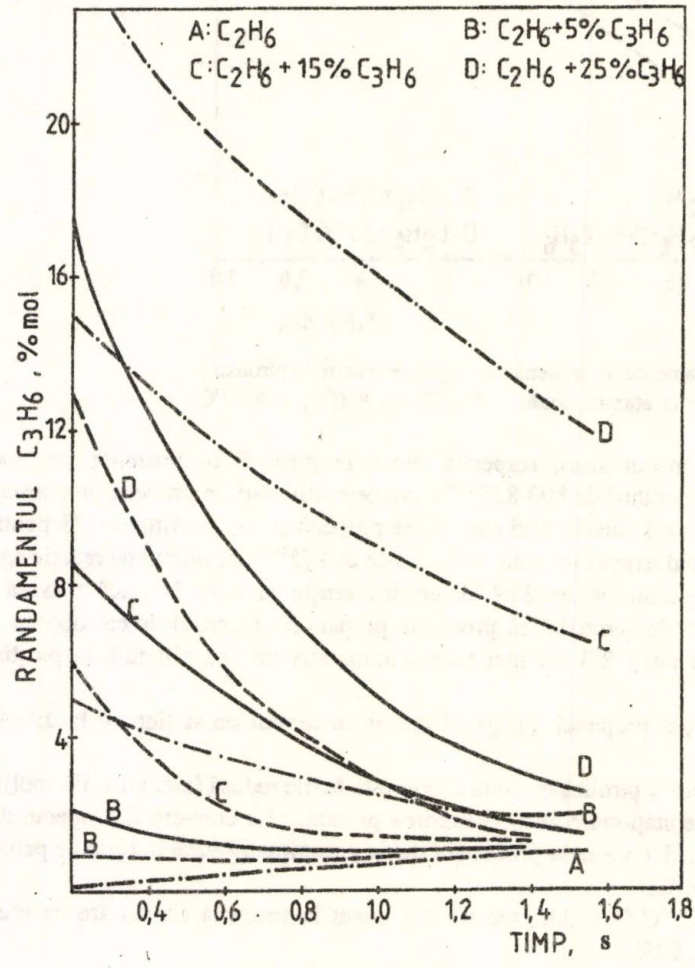



Fig. 4. Variația randamentului de propenă cu timpul de reacție la piroliza etanului și a amestecurilor etan-propenă: -.- 750°C; — 800°C; --- 825°C.

*Piroliza propanului*

Adaosul de 5% propenă determină micşorarea conversiei propanului la 750°C în timp ce pentru temperaturile de 800 şi 825°C conversia sa este practic nemodificată (fig. 5). Creşterea concentraţiei propenei în alimentare de la 5% la 15% se manifestă prin accentuarea micşorării conversiei la temperatura de 750°C şi mai puţin la temperaturile de 800 şi 825°C.

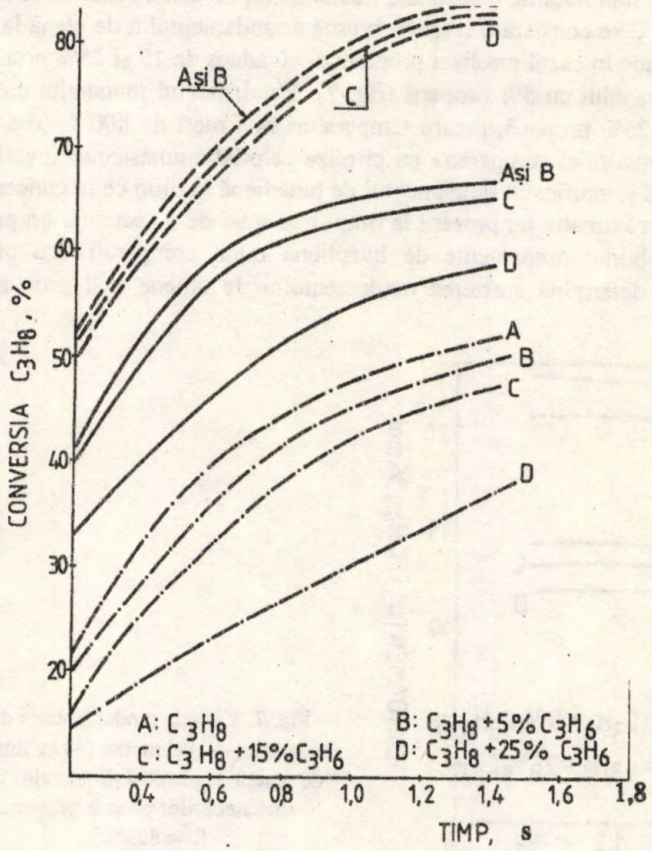



Fig. 5. Variaţia conversiei propanului cu timpul de reacţie la piroliza propanului şi a amestecurilor propan-propenă:
-.- 750°C;
— 800°C;
--- 825°C.

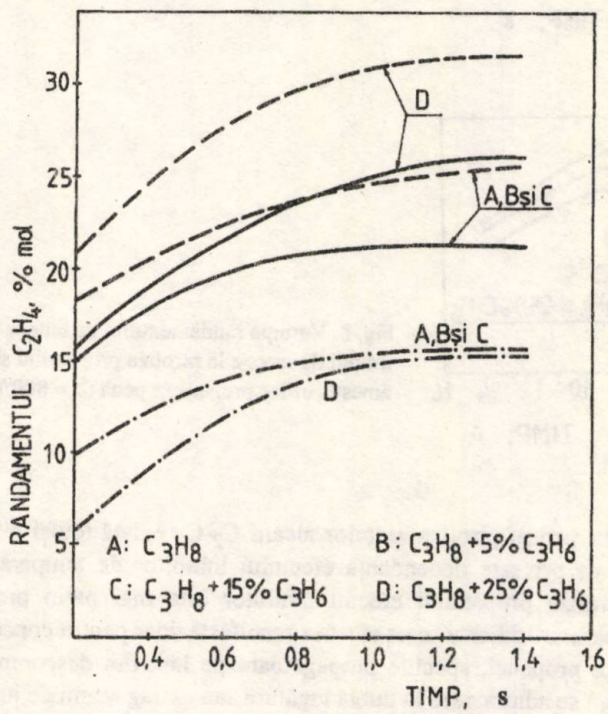



Fig. 6. Variaţia randamentului de etenă cu timpul de reacţie la piroliza propanului şi a amestecurilor propan-propenă:
-.- 750°C;
— 800°C;
--- 825°C.

Adaosul de 25% propenă micşorează conversia propanului pe tot domeniul de temperatură şi timp investigat, efectul fiind mai pronunţat la temperaturi joase (conversia scade cu circa 3% la 825°C şi timp de reacţie de o secundă).

Propena în proporţie de 5 şi 15% nu influenţează semnificativ randamentul de etenă pe tot domeniul de temperatură şi timp de reacţie (fig. 6).

În concentraţie de 25%, la timpi mai mici de o secundă, randamentul de etenă scade la 750°C, în timp ce la temperaturile de 800 şi 825°C se constată o creştere bruscă a randamentului de etenă la timpi mari de reacţie. Randamentul de $H_2$ scade în cazul pirolizei propanului cu adaos de 15 şi 25% propenă şi nu se modifică practic la piroliza propanului cu 5% propenă (fig. 7). Randamentul metanului creşte la piroliza propanului cu adaos de 15 şi 25% propenă, pentru temperaturi mai mari de 800°C (fig. 7); la 750°C se obţin randamente de metan mai mici comparativ cu piroliza celorlalte amestecuri investigate. Adaosul de 5% propenă nu influenţează semnificativ randamentul de butadienă în timp ce în concentraţie de 15% randamentul $C_4H_6$ creşte cu aproximativ un procent la timpi mai mari de o secundă. La piroliza amestecului cu 25% propenă s-au obţinut randamente de butadienă mici, comparativ cu piroliza propanului singur. Prezenţa propenei determină creşterea randamentului de butene mai pronunţat la temperaturi moderate (fig. 8).

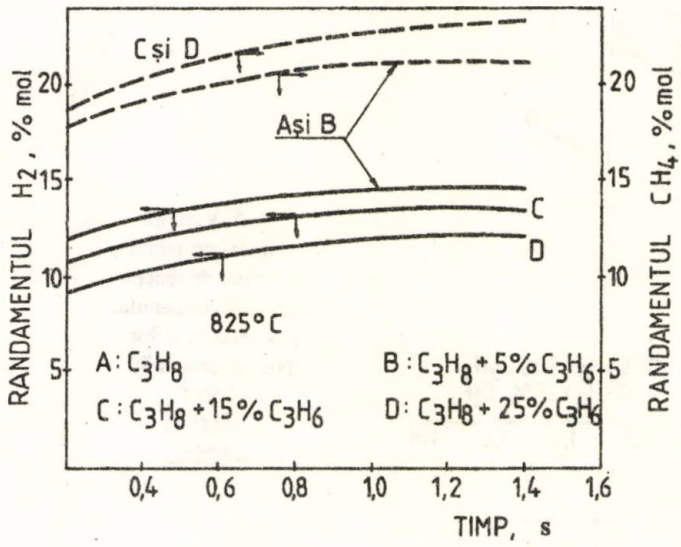



Fig. 7. Variaţia randamentelor de hidrogen (——) şi metan (--) cu timpul de reacţie la piroliza propanului şi a ametstecurilor propan-propenă ($\vartheta$ = 825°C)

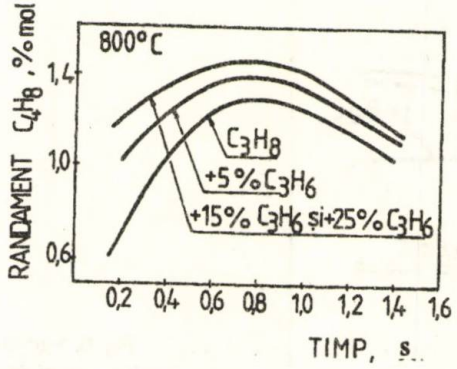



Fig. 8. Variaţia randamentului de butene cu timpul de reacţie la piroliza propanului şi a amestecurilor propan-propenă ($\vartheta$ = 800°C)

**Rezultate şi discuţii**

Deşi propena se comportă ca inhibitor pentru piroliza ambilor alcani $C_2$-$C_3$ există totuşi diferenţe remarcabile între cei doi alcani, în ceea ce priveşte dependenţa efectului inhibitor de temperatura şi concentraţia propenei în amestec. La piroliza propanului efectul inhibitor este mai puţin pronunţat comparativ cu piroliza etanului, iar la temperaturi ridicate acest efect se manifestă doar pentru concentraţii de propenă mai mari de 15%. În prezenţa propenei, speciile propagatoare de lanţ din descompunerea etanului ($H^{\cdot}$) şi propanului ($CH_3^{\cdot}$; $H^{\cdot}$; $C_2H_5^{\cdot}$) se adiţionează la dubla legătură sau extrag atomi de hidrogen din poziţia alilică, transformându-se astfel în radicali mai puţin activi (reacţiile 1,2,3,4).

$$H^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_7^{\cdot} \qquad E_a = 3{,}6 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (1)$$

$$H^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_5^{\cdot} + H_2 \qquad E_a = 2{,}5 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (2)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow CH_4 + C_3H_5^{\cdot} \qquad E_a = 7{,}2 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (3)$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH^{\cdot}{-}CH_3 \qquad E_a = 7{,}4 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (4)$$

$$\longrightarrow H^{\cdot} + C_4H_8$$

Radicalul $n$-$C_3H_7^{\cdot}$, rezultat prin adiția hidrogenului (mai puțin selectivă decât adiția radicalilor superiori), se descompune ușor prin scindarea β a legăturii C-C (reacția 5) comparativ cu scindarea β a legăturii C-H. În această succesiune de etape elementare,

$$C_3H_7^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \qquad E_a = 31 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (5)$$

o specie mai reactivă ($H^{\cdot}$) se convertește într-un radical mai puțin activ ($CH_3^{\cdot}$), conducând la micșorarea conversiei alcanului și la modificarea distribuției produșilor (propena are tendința să se transforme în produși cu masă moleculară mai mică sub influența $H^{\cdot}$), fapt confirmat în studiile noastre anterioare [9,10].

În cazul în care radicalul metil se adiționează la propenă (reacția 4), nu se produc modificări semnificative în stoichiometria procesului datorită reversibilității reacției de adiție și a faptului că radicalul butil se descompune mai ușor termic prin scindarea β a legăturii C-C rezultând radicalul $CH_3^{\cdot}$ și propenă ($E_a$ mai mică), comparativ cu scindarea β a legăturii C-H prin care rezultă atom de hidrogen și butenă ($E_a$ mai mare).

Se poate aprecia deci că inhibarea descompunerii alcanului sub acțiunea propenei este mai pronunțată când propagarea lanțului se face preponderent prin atomi de hidrogen, fapt care explică efectul mai accentuat la piroliza etanului comparativ cu piroliza propanului. Radicalii metil interferează cu propena doar în reacții de transfer de atomi rezultând radical alil stabilizat prin rezonanță.

Constantele de viteză calculate cu relația de ordinul unu pentru piroliza alcanilor inferiori scad cu creșterea conversiei (fig. 9,10), scădere explicată în literatură prin inhibarea descompunerii termice a alcanilor de către alchenele formate în etapele primare. Rezultatele obținute de autori în care se observă că propena din alimentare atenuează această dependență a lui $k$ de conversie, pledează în favoarea "autoinhibării" alcanilor prin produșii primari de piroliză.

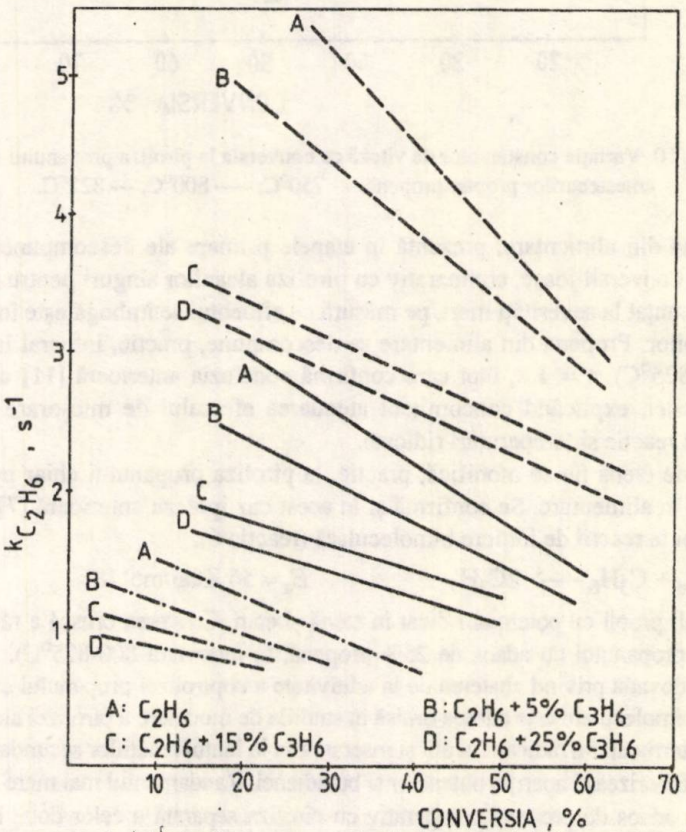



Fig. 9. Variația constantelor de viteză cu conversia la piroliza etanului și a amestecurilor etan-propenă: -.- 750°C; — 800°C; --- 825°C.

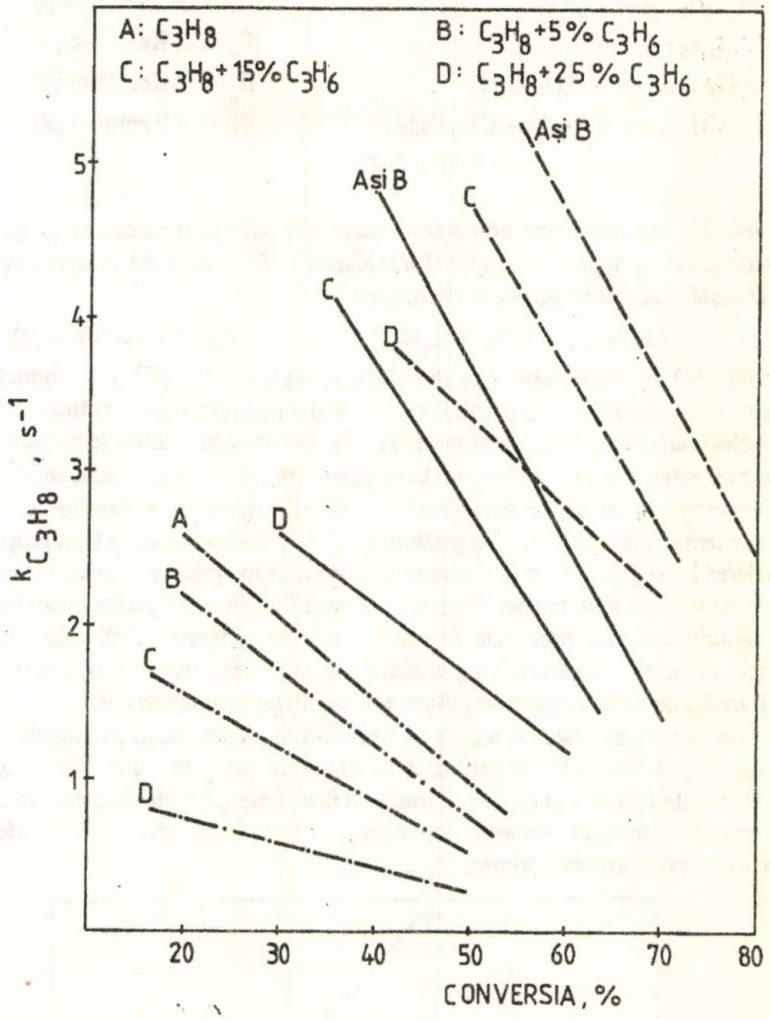



Fig. 10. Variația constantelor de viteză cu conversia la piroliza propanului și a amestecurilor propan-propenă: -.- 750°C; —— 800°C; --- 825°C.

Astfel, propena din alimentare, prezentă în etapele primare ale descompunerii $C_2$-$C_3$, determină micșorarea lui k și la conversii joase, comparativ cu piroliza alcanilor singuri pentru care "autoinhibarea" se manifestă mai pronunțat la severități mari, pe măsură ce efluentul se îmbogățește în olefine formate prin descompunerea alcanilor. Propena din alimentare se descompune, practic, integral la piroliza etanului în condiții mai severe (825°C), $\tau$ = 1 s, fapt care confirmă concluzia anterioară [11] că alcanii accelerează descompunerea propenei, explicând concomitent atenuarea efectului de micșorare a randamentului de etenă la timpi mari de reacție și temperaturi ridicate.

Randamentul de etenă nu se modifică, practic, la piroliza propanului chiar pentru concentrații de până la 15% propenă în alimentare. Se confirmă și în acest caz ipoteza anterioară [7] privind participarea propanului și propenei la reacții de inițiere bimoleculară (reacția 6).

$$C_3H_8 + C_3H_6 \longrightarrow 2C_3H_7^{\cdot} \qquad E_a = 56 \text{ Kcal/mol [8]} \qquad (6)$$

din care rezultă radicali propil cu potențial ridicat în etenă și etan. Creșterea bruscă a randamentului de etenă (observată la piroliza propanului cu adaos de 25% propenă, în intervalul 800-825°C), susține acest mod de inițiere și constituie o dovadă privind abaterea de la aditivitate a copirolizei propanului cu propenă (tabelul 1). Inițierea prin ciocniri bimoleculare este adesea omisă în studiile de modelare a pirolizei alcanilor [12].

Formarea ca intermediar a radicalului alil și inserarea sa în lanțul reacțiilor secundare de descompunere a etanului și propanului favorizează apariția butenelor și butadienei. Randamentul mai mare de 1-butenă obținut la piroliza propanului cu adaos de propenă comparativ cu piroliza separată a celor două hidrocarburi pledează pentru favorizarea reacției de întrerupere (7) în prezența propanului, generator de radicali metil.

$$CH_3^{\cdot} + C_3H_5^{\cdot} \longrightarrow C_4H_8 \qquad E_a = 0 \qquad (7)$$

Tabelul 1

RANDAMENTELE PRODUȘILOR (%MOLI) OBȚINUTE EXPERIMENTAL ȘI CALCULATE PRIN ADITIVITATE LA PIROLIZA ETANULUI ȘI PROPANULUI CU ADAOS DE PROPENĂ ($T = 825^{o}$; $\tau = 1$ s)

| Comp. | Etan | | | | | | Propan | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5% $C_3H_6$ | | 15% $C_3H_6$ | | 25% $C_3H_6$ | | 5% $C_3H_6$ | | 15% $C_3H_6$ | | 25% $C_3H_6$ | |
| | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. |
| $H_2$ | 26,0 | 25,96 | 21,0 | 23,9 | 19,4 | 21 ,8 | 13,7 | 13,3 | 12,9 | 12,6 | 11,3 | 11,8 |
| $CH_4$ | 7,2 | 6,2 | 10,3 | 7,5 | 11,3 | 8,9 | 21,0 | 20,7 | 22,6 | 20,5 | 22,6 | 20,3 |
| $C_2H_4$ | 35,8 | 37,8 | 38,4 | 35,9 | 37,6 | 34,0 | 24,5 | 24,2 | 24,5 | 23,7 | 31,0 | 23,2 |
| $C_4H_6$ | 0,65 | 0,61 | 0,65 | 0,93 | 0,73 | 1,12 | 2,0 | 2,04 | 2,7 | 2,0 | 1,7 | 2,15 |

Toate aceste date demonstrează că modificările, care se produc ca urmare a intervenției propenei la piroliza alcanilor, depind de tipul speciilor reactive purtătoare de lanț.

## Concluzii

- Adaosul de propenă determină scăderea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură și timp de reacție investigat. Scăderea conversiei se accentuează cu creșterea timpului de reacție și a concentrației propenei în alimentare.

- Efectul inhibitor al propenei este mai puțin pronunțat la piroliza propanului și se manifestă semnificativ doar pentru temperaturi mai mici de $800^{o}C$ și concentrații de propenă mai mari de 15%.

- Randamentele de etenă scad la piroliza etanului, îndeosebi pentru severități de reacție moderate și concentrații mari de propenă în alimentare. Randamentele de etenă nu se modifică practic la piroliza propanului în prezența propenei.

- Intensitatea efectului inhibitor al propenei depinde de tipul și ponderea speciilor propagatoare de lanț la descompunerea alcanilor. Efectul inhibitor este mai pronunțat când propagarea se face preponderent prin atomi de hidrogen, cum este cazul etanului, comparativ cu descompunerea alcanilor pentru care radicalii alchilici au o pondere mai mare în etapele de propagare. Se justifică astfel piroliza separată a etanului și nu în amestec cu alți alcani.

## Bibliografie


1. STEPUHOVICH, A.D., SINITZINA, R.V. și BESCHVERTNII, M.F., Kinetica i Kataliz, **21**, nr. 1, 1980, p. 285
2. KARNAUHOVA, L.N. și STEPUHOVICH, A.D., Zh. Fiz. Khim., **53**, nr. 10, 1979, p. 2650
3. BILLAUD, F., BARONNET, F. și NICLAUSE, M., Can. J. Chem., **63**, 1985, p. 2869
4. Van DAAME, P.S., NARAYANAU, S. și FROMET, G.F., A.J.Ch.E. Journal, **21**, nr. 6, 1975, p. 1065
5. ROBINSON, K.K. și WAGER, E., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, nr. 2, 1971, p. 198
6. KALINENKO, R.A., SEVELKOVA, L.V., NAMETKIN, N.S. și BACH, G., Z. Phys. Chemie, Leipzig, nr. 261, 1980, p. 921
7. BOLOCAN, I. și CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **36**, nr. 4-7, 1991, p. 819
8. KUNUGI, T., SAKAI, T., SOUN, K. și SASAKI, J., Ind. Eng. Chem. Fundam., **9**, nr. 3, 1970, p. 314
9. BOLOCAN, I. și CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **37**, nr. 11-12, 1992, p. 1365
10. BOLOCAN, I. și CUIBAN, F., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 4, 1996
11. BOLOCAN, I., Teză de doctorat, Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, 1988, p. 48
12. TOMLIN, A.S., PILLING, M.J., MERKIN, J.H., BURGESS, N. și GOUGH, A., Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 1995, p. 37, 49


Intrat în redacție: 6 III 1996

MIHAELA TEODORESCU
ION SITARU
VASILE GEORGESCU
VALERIA POCOL

# Caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizați în reacția de oxidare totală a benzenului

## I. Catalizatori oxidici de tip Co-Cr suportați pe γ-alumină și aluminosilice

C.Z.: 547.532:541.128

*Bulk supported on alumina and alumosilica bimetallic oxides catalysts, type 4Co-1 Cr, have been investigated by thermoprogrammed reduction (TPR) and thermoprogrammed desorption (TPD) techniques. The catalytic activity of the investigated bimetallic oxides has been tested for the gas phase total oxidation of benzene.*

Catalizatorii oxidici de tip Co-Cr sunt frecvent utilizați în diferite reacții atât de oxidare, cât și de reducere, fiind folosiți în depoluare sau sinteza diferiților compuși [1,2].

Studiul acestor catalizatori presupune determinarea rolului și a elementului sau fazei active, în diferite procese sau etape ale actului catalitic, precum și influența diverșilor factori asupra formării fazei active. Între aceștia un rol important îl joacă modul de preparare și pretratare (precursori, temperatura de calcinare) natura suportului și interacția lui cu diferiți componenți, gradul de reducere etc.

Metodele termoreducerii programate (TPR) și termodesorbției programate (TPD) s-au dovedit a fi foarte indicate pentru studiul catalizatorilor oxidici: ele furnizează informații legate de temperatura și gradul de reducere a suprafeței, rearanjarea suprafeței, în urma diverselor trepte de reducere.

În această lucrare se studiază catalizatorii oxidici bimetalici de tip Co-Cr, activi în reacția de oxidare totală a benzenului prin metode neizoterme (TPR și TPD).

**Partea experimentală**

*Prepararea catalizatorilor*

Materialul activ al acestui tip de catalizator este un amestec de oxizi: $Co_3O_4$ + $CoCr_2O_4$ obținut prin descompunerea termică a tratatului dublu de cobalt și crom.

Prepararea precursorului complex s-a realizat prin precipitarea la *p*H=7 a unui amestec de azotați de cobalt și crom: $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$ și $Cr(NO_3)_2 . 3 H_2O$ și acid tartric în soluție de alcool etilic și hidroxid de amoniu în raport 1:1.

După precipitare, complexul a fost uscat în vid la temperatura de 90°C. Interpretarea datelor de analiză chimică, spectroscopie IR și determinări magnetice a dus la următoarea formulă pentru complexul obținut: $CrCo_4Ta_6 . 5H_2O$ în care ionii metalici prezintă o înconjurare octaedrică.

Catalizatorii au fost preparați prin două metode și anume:

1. Sintetizarea complexului direct pe suport prin impregnări succesive ale ligandului (acid tartric) și ale soluției amestecului de azotați de cobalt și crom.

2. Sinteza complexului, stabilizarea acestuia și depunerea pe suport prin impregnarea la sec.

Drept suporți s-au folosit γ-alumină pastilată cu suprafața specifică de 161 $m^3/g$ și aluminosilice cu suprafața specifică de 153 $m^2/g$.

În tabelul 1 sunt prezentate probele studiate preparate prin cele două metode, precum și suprafețele specifice corespunzătoare, determinate prin metoda BET.

Dr.fiz.MIHAELA TEODORESCU, fiz.ION SITARU, chim.VASILE GEORGESCU și chim.VALERIA POCOL, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "I.G. Murgulescu", București

Tabelul 1

| Simbolul catalizatorului | Metoda de preparare | Suport | Suprafața specifică $m^2/g$ |
|---|---|---|---|
| $C_1$ | 1 | $Al_2O_3$ | 143 |
| $C_2$ | 1 | $Al_2O_3$+$SiO_2$ | 75 |
| $C_3$ | 2 | $Al_2O_3$ | 136 |
| $C_4$ | 2 | $Al_2O_3$+$SiO_2$ | 100 |

*Instalația experimentală*

Măsurătorile TPR s-au efectuat în sistem dinamic prin determinarea consumului de hidrogen dintr-un amestec de 10% $H_2$+Ar cu un cromatograf Reacrom cu celulă de conductivitate termică descrisă anterior [3].

Măsurătorile TPD s-au realizat în aceeași instalație prin înregistrarea creșterii presiunii de hidrogen din gazul purtător (argon).

Debitul de gaz a fost constant de 80 $cm^3$ $min^{-1}$, iar programul de temperatură linear în domeniul 20°-500° cu o viteză de creștere a temperaturii de 9°$min^{-1}$.

Testele catalitice au fost făcute într-o instalație de laborator cu un reactor în regim dinamic, evaporator cu antrenare cu aer și dispozitiv pentru reglarea amestecului de hidrocarbură/aer. Analiza amestecului de reacție, precum și a produșilor de reacție s-a realizat prin metoda gaz cromatografică. folosind un cromatograf Hewllet-Packard, pe coloane lungi de 3 m cu umplutură de Chromosorb 102 și Porapak Q.

*Modul de lucru*

Probele de catalizator au fost pretratate în curent de argon la temperatura de 480°C timp 4 h. După răcirea în argon până la temperatura camerei s-a făcut comutarea pe amestec de 10% $H_2$ + Ar. După stabilirea liniei de nul, s-a aplicat programul de temperatură până la 500° cu înregistrarea concomitentă a consumului de hidrogen din gazul purtător. Astfel s-a realizat TPR de ordinul I.

Proba a fost menținută la 500°C până când se revine la linia de bază, după care se face răcirea în argon până la temperatura camerei. După comutarea pe amestec de gaz și stabilirea semnalului, se aplică din nou programul de temperatură și se trasează TPR de ordinul II.

Urmează răcirea probei până la temperatura camerei pentru saturarea cu hidrogen. Se face apoi comutarea pe gaz purtător, argon, se stabilizează semnalul și se trasează curba TPD prin încălzirea lineară a probelor în domeniul de temperatură 20°-500° cu înregistrarea concomitentă a creșterii presiunii de hidrogen din gazul purtător în urma desorbției sale.

Testele catalitice au fost efectuate pe probele oxidate la două viteze volumare ale amestecului de reacție 4000 $h^{-1}$ și 10000 $h^{-1}$ și concentrații de benzen în aer de 5% și 1%.

**Rezultate și discuții**

*Termoreducerea programată (TPR)*

Catalizatorii având drept suport alumina au curbele TPR reprezentate în figura 1 pentru proba $C_1$ și figura 2 pentru proba $C_3$.

După cum se poate observa din analizarea figurilor 1 și 2, modul de preparare diferit determină un consum de hidrogen complet deosebit pentru cele două probe. Astfel, proba $C_3$ se reduce cu un consum de hidrogen de aproximativ două ori mai mare decât proba $C_1$.

Din punct de vedere calitativ, ambele probe prezintă pentru TPR I un pic plasat la temperaturi ce depășesc 400° și un umăr la temperatura de 380°. TPR II prezintă practic numai picul de la temperatura de peste 400°, dar de valoare mai mică decât cel obținut la TPR I.

În ceea ce privește probele cu suport de alumosilice, numai probele $C_4$ în TPR I prezintă un consum semnificativ de hidrogen (fig. 3).

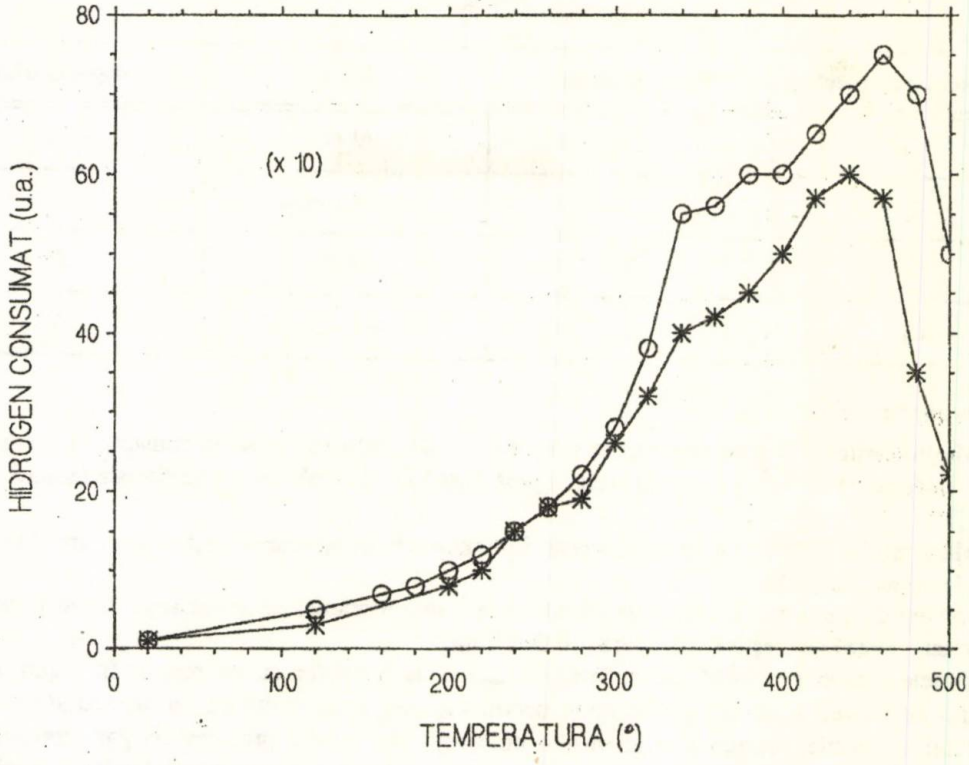



Fig. 1. TPR I (0) și TPR II (x) pentru proba de catalizator $C_1$

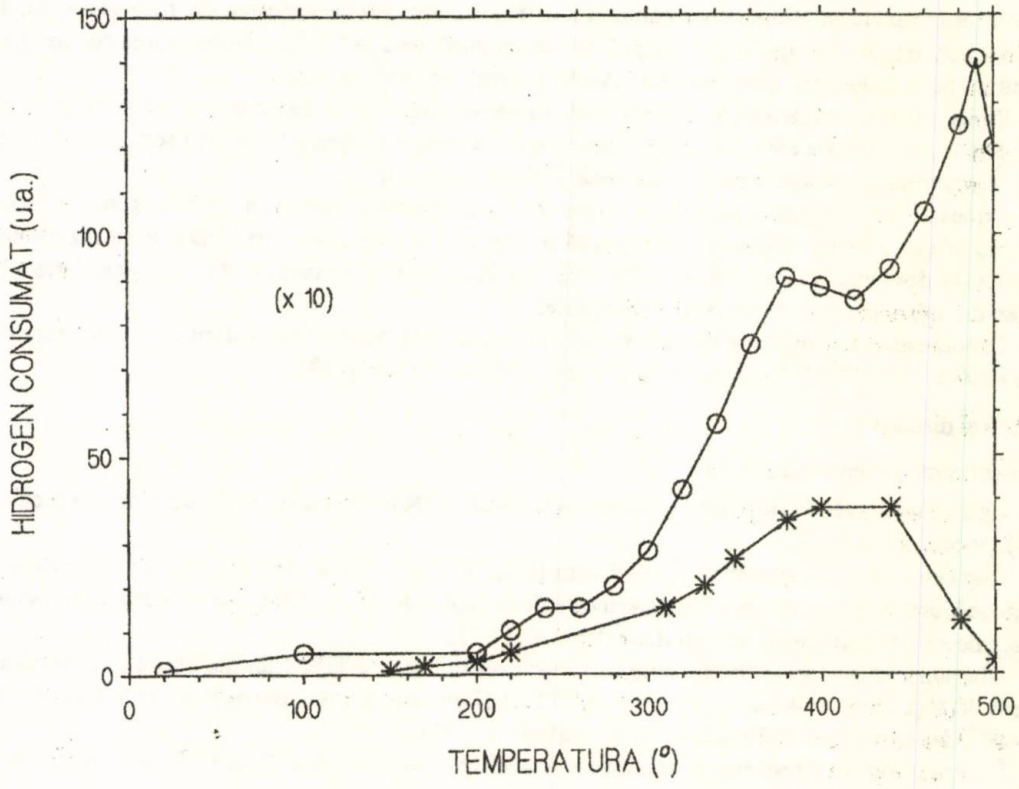



Fig. 2. TPR I (0) și TPR II (x) pentru proba de catalizator $C_3$

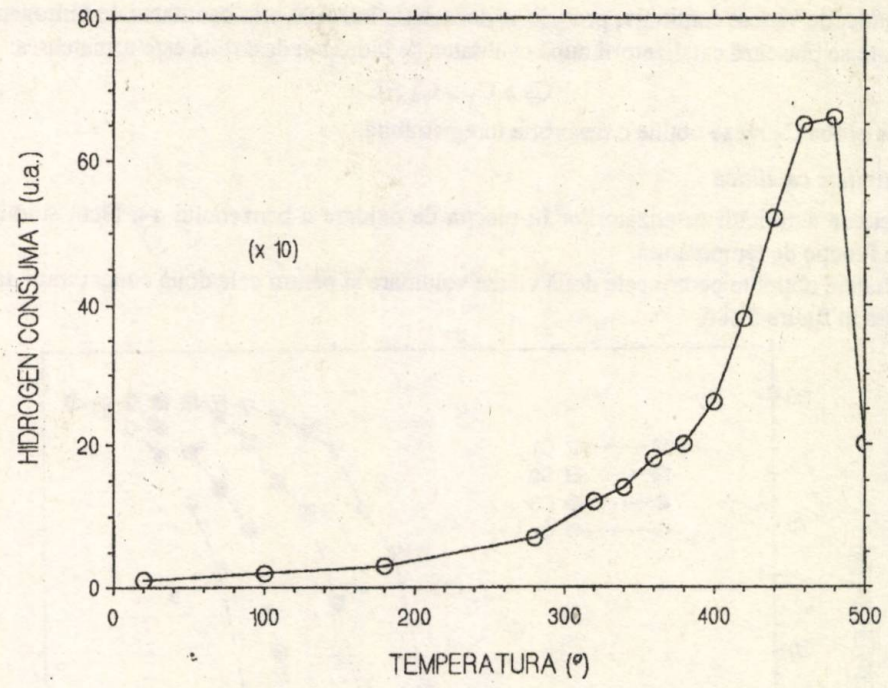



Fig. 3. TPR I pentru proba de catalizator $C_4$

Din figura 3 se poate observa un maxim plasat la temperatura de 480°. TPR II nu prezintă nici un fel de consum de hidrogen pentru această probă.

*Termodesorbție programată (TPD)*

Aspectul calitativ al curbelor TPD obținut pentru probele studiate nu diferă semnificativ. Termodesorbția hidrogenului începe pentru toate probele la 250° și continuă printr-o creștere monotonă până la 500°. Curba TPD pentru proba $C_3$ este redată în figura 4.

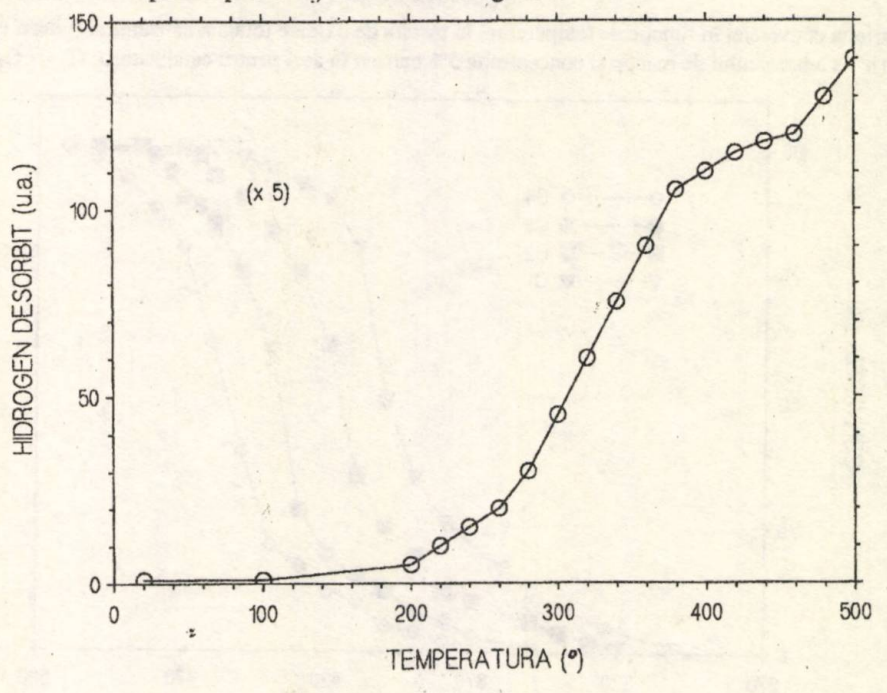



Fig. 4. Curba TPD pentru proba de catalizator $C_3$

Din punct de vedere cantitativ, probele se deosebesc între ele prin cantitatea de hidrogen desorbită. Ordinea în care se plasează catalizatorii după cantitatea de hidrogen desorbită este următoarea:

$$C_3 > C_1 > C_4 > C_2$$

Pentru proba $C_2$ nu se obține o desorbție înregistrabilă.

*Testul de activitate catalitică*

Aprecierea activității catalizatorilor în reacția de oxidare a benzenului s-a făcut studiind variația conversiei în funcție de temperatură.

Rezultatele obținute pentru cele două viteze volumare și pentru cele două concentrații de benzen în aer sunt redate în figura 5 și 6.

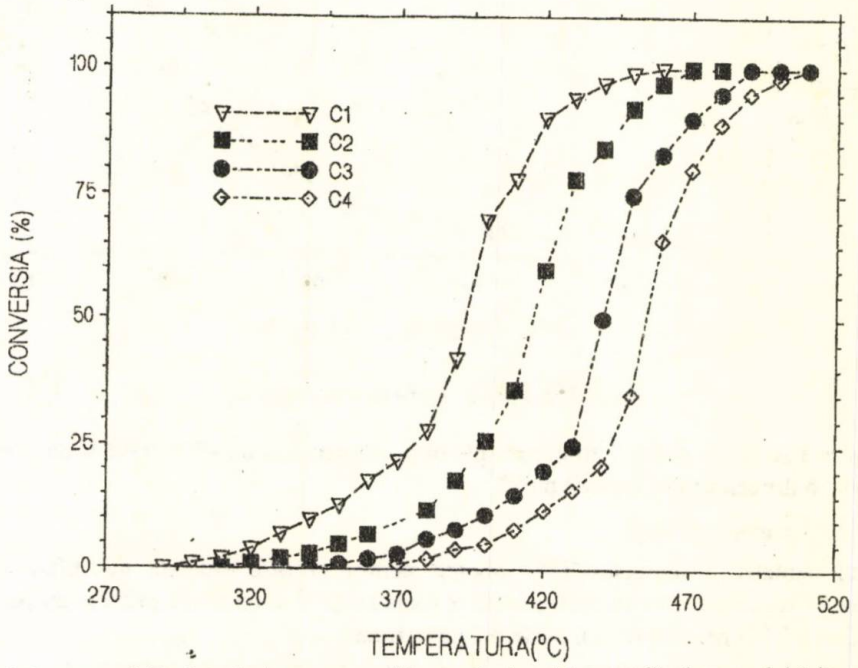



Fig. 5. Variația conversiei în funcție de temperatură în reacția de oxidare totală a benzenului (viteza volumară 4000 $h^{-1}$ a amestecului de reacție și concentrația 5% benzen în aer) pentru catalizatorii: $C_1$ $C_2$ $C_3$ $C_4$

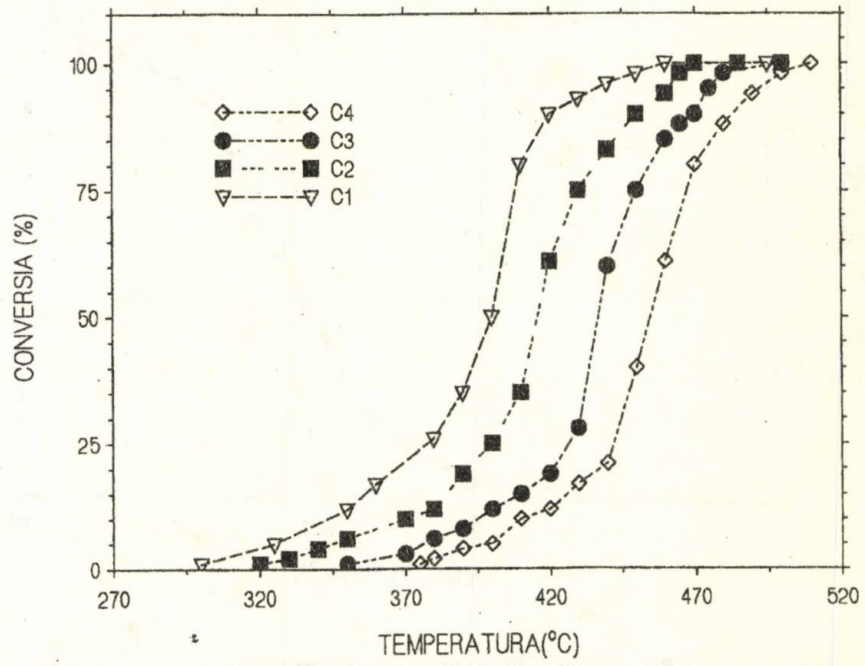



Fig. 6. Variația conversiei în funcție de temperatură în reacția de oxidare totală a benzenului (viteza volumară 10000 $h^{-1}$ a amestecului de reacție și concentrația 1% benzen în aer) pentru catalizatorii: $C_1$ $C_2$ $C_3$ $C_4$

Din figurile 5 şi 6 se observă că în cadrul celor două teste catalitice, la cele două viteze volumare şi cele două concentraţii de benzen în aer, variaţia conversiei în funcţie de temperatură este reproductibilă pentru cei patru catalizatori. La conversii mai mici de aproximativ 70% s-a detectat în amestecul de produşi de reacţie, cantităţi mici de anhidridă maleică şi urme de CO. La conversii mai mari singurii produşi de reacţie sunt apa şi dioxidul de carbon.

Atât temperatura de iniţiere a reacţiei, cât şi temperaturile la care se obţin conversii totale, corespund unor valori foarte apropiate pentru toţi catalizatorii.

Obţinerea curbelor TPR I şi TPR II pentru catalizatorii studiaţi indică faptul că la un prim ciclu de reducere cu hidrogen, proba nu se reduce integral (pe suprafaţă şi în volum). Procesul de reducere se produce activat şi în timp. Mai mult decât atât, are loc o rearanjare a fazelor oxidice nereductibile cu faza metalică nou formată pe reţeaua suportului.

Consumul de hidrogen din curbele TPR poate fi atribuit:

- reducerii parţiale sau totale a formelor oxidice;
- adsorbţiei hidrogenului pe fazele nou formate;
- migraţiei hidrogenului pe suport.

Curbele TPR I pot fi atribuite în special procesului de reducere, care are loc după reacţiile [4-6]:

$$Co_3O_4 \longrightarrow CoO$$

$$CoO \longrightarrow Co$$

Prezenţa suportului micşorează reductibilitatea $Co_3O_4$ [6] ca şi introducerea ionului trivalent [7] cum ar fi $Cr^{+3}$ în structura spinelică a $Co_3O_4$.

Existenţa curbelor TPR II poate fi atribuită adsorbţiei hidrogenului pe formele metalice sau oxidice rămase pe suprafaţă în urma reducerii din ciclul TPR I.

## Concluzii

Rezultatele obţinute prin TPD permit concluzia că într adevăr este vorba despre adsorbţia hidrogenului puternic legat de suprafaţă, care se poate desorbi numai la temperaturi ce depăşesc 300°. Formele de hidrogen slab legate de suprafaţă, care se desorb la temperatura camerei, nu pot fi detectate prin metoda experimentală utilizată de autori.

În ceea ce priveşte testul catalitic, din punct de vedere al metodei de preparare a catalizatorilor, în amele teste se dovedesc mai activi catalizatorii în care complexul este sintetizat direct pe suport, respectiv $C_1$ şi $C_2$. Explicaţia constă în faptul că în acest caz se obţine o depunere a materialului activ sub forma unei zone de suprafaţă (în coajă) faţă de cealaltă metodă, când amestecul de oxizi pătrunde mai adânc în pori (fenomen observabil şi vizual).

Din punct de vedere al suporţilor folosiţi se dovedesc mai activi a fi catalizatorii depuşi pe alumină, decât cei depuşi pe alumosilice, aceştia din urmă având însă avantajul unei rezistente mecanice net superioare.

Interesant de semnalat este faptul că această evoluţie a activităţii catalitice pentru cele patru probe studiate poate fi asociată cu un consum mai mic de hidrogennnnn pentru probele depuse pe aluminosilice aşa cum rezultă din curbele TPR.

Gradul de reductibilitate mai redus, cât şi activitatea catalitică mai mică a probelor de catalizator depuse pe aluminosilice, ar putea fi explicate fie prin realizarea pe acest suport a unui conţinut mai mare de $CoCr_2O_4$, fie prin existenţa unei interacţii mai puternice dintre componenta activă şi suport.

## Bibliografie


1. XIAODING, X., DOESBURG, E. şi SCHOLTEN, J., Catal. Today, **2**, 1987, p. 125
2. BLANCHARD, H., DERULE, H., CANESSON, P., Catal. Lett., **2**, 1989, p. 319
3. TEODORESCU, M., SITARU, I., BANCIU, A. şi SEGAL, E., Termochim. Acta, **233**, 1994, p. 317
4. BROWN, R., COOPER, M. şi WHAN, D., Appl. Catal., **3**, 1982, p. 177
5. LYCOURGHIOTIS, A., DEFOSSE, C., DELANNEY, F., LEMAITRE, J. şi DELMON, B., J. Chem. Soc. Faraday I, **76**, 1980, p. 1677
6. PARYJCZAK, T., RYNKOWSKI, J. şi KARSKI, J., J. Chromatography: **188**, 1980, p. 254
7. FATAKOVA, Z., UKHARSKI, A., SHIRYAEV, P. şi BERMAN, A., Kinetika Katal., **27**, 1986, p. 884


Intrat în redacţie: 8 II 1995

CORINA FLORESCU
GHEORGHE DUCA
CONSTANTIN ANDREI
ION HOGEA
ECATERINA OPREA

# Influența parametrilor de reacție asupra randamentului de obținere a unor compuși HALS de tip esteri piperidinilici ai acizilor grași

C.Z.: 547.822.3

*The synthesis of piperidinilic esters of fatty acids by transesterification of methylic esters with 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol is presented. The solvent is o-xylene and the catalyst - the sodium methoxide. The influence of the reaction parameters (the temperature, the molar ratio, the quantity of catalyst) on the yield and the modified parameters are determined.*

Esterii piperidinilici ai acizilor grași fac parte din clasa compușilor de tip HALS și sunt utilizați în principal ca fotostabilizatori pentru poliolefine. Se cunosc și alte aplicații ale acestor compuși, cum ar fi ca aditivi la emulsiile fotografice (în scopul prevenirii decolorării fotografiilor color) sau la suspensii de detergent conținând alcooli etoxilați care, datorită compusului HALS, se pot usca prin pulverizare fără formare de praf [1].

Literatura de specialitate indică două metode de obținere a esterilor piperidinilici ai acizilor grași:

1 - transesterificarea unui ester metilic sau etilic al acizilor grași cu 2,2,6,6 tetrametil-4-piperidinol [2-4].

2 - esterificarea directă la 180-200°C, 10 h, cu îndepărtarea apei prin distilare azeotropică [5].

În această lucrare se studiază obținerea esterilor piperidinilici ai acizilor grași prin transesterificare.

## Partea experimentală

*Materii prime*

Reactanții folosiți în sinteza propusă sunt: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolul preparat în cadrul ITEC S.A. Brazi și o fracțiune de acizi grași produsă de MARCHIM S.A. Mărășești. Solventul folosit este ortoxilenul, iar catalizatorul metoxidul de sodiu. Într-o primă fază fracțiunea de acizi grași a fost esterificată cu metanol pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași.

*Descrierea instalației*

Instalația de laborator constă într-un balon prevăzut cu coloană Vigreaux și refrigerent. Metanolul rezultat este colectat într-un vas de colectare. Temperatura de reacție este asigurată și reglată de termostat.

*Modul de lucru*

Esterii metilici ai acizilor grași, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolul, ortoxilenul și metoxidul de sodiu se introduc în balon. Se pornește încălzirea. Timpul de reacție este aproximativ de 5 h. După răcire, amestecul de reacție este spălat cu apă până la *p*H neutru, apoi stratul organic este supus centrifugării. Precipitatul obținut, de culoare brun-roșcat este supus uscării în etuvă la aproximativ 70°C.

*Analiza produsului obținut*

Spectrul de absorbție în IR în domeniul de la 4000 la 400 $cm^{-1}$ pentru substanța rezultată în urma experimentărilor de laborator indică prezența benzilor caracteristice esterilor piperidinilici ai acizilor grași ($\nu_{C=O}$ = 1735 $cm^{-1}$, $\nu_{N-H}$ = 3180,3400 $cm^{-1}$, $\nu_{C-O}$ = 1170 $cm^{-1}$). Se constată că spectrul esterilor piperidinilici ai acizilor grași este identic cu spectrul substanței din import DASTIB - 845 (fig. 1).

Lucrarea a fost prezentată la A XXI-a Sesiune de Comunicări Științifice Călimănești - Căciulata, 25-27 oct. 1995

Ing. CORINA FLORESCU, ing. GHEORGHE DUCA, dr.ing. CONSTANTIN ANDREI,
ing.ECATERINA OPREA și dr.ing. ION HOGEA, Institutul de Tehnologie Chimică, ITEC Brazi

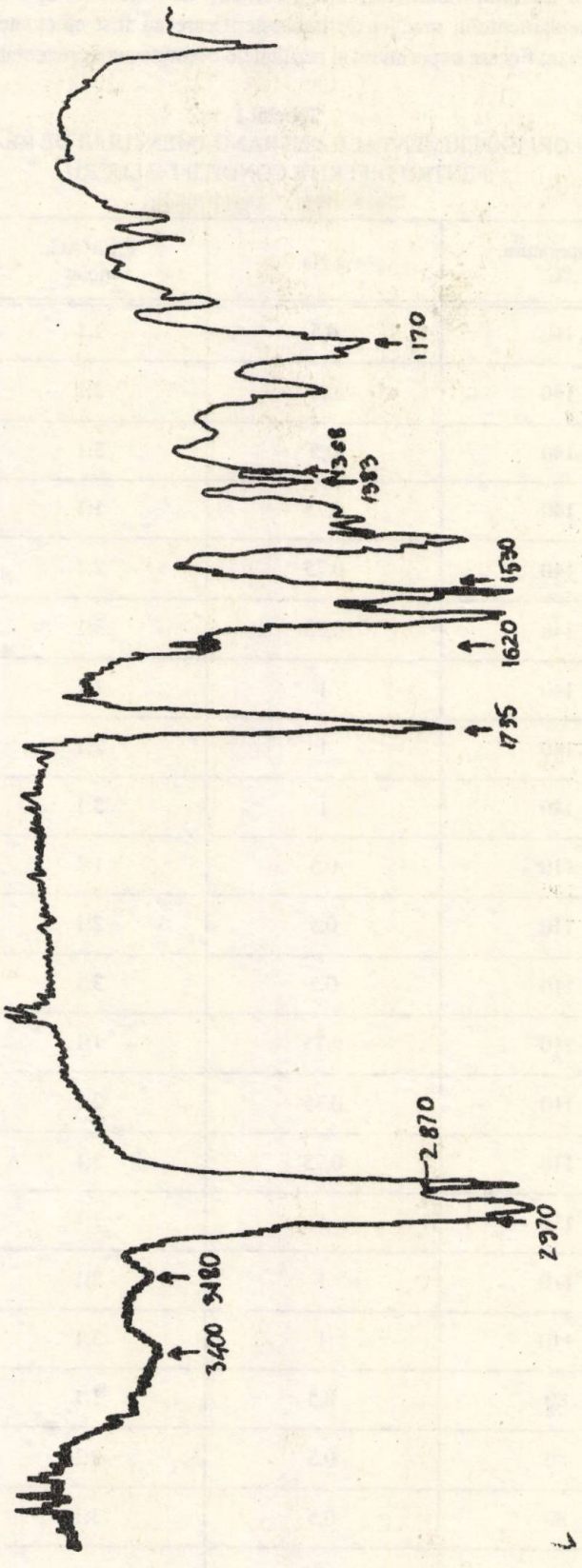



Fig. 1. Spectrul de absorbție în IR al esterilor piperidinilici ai acizilor grași

## Rezultate şi discuţii

În scopul studierii efectului modificării unor parametrii de sinteză (temperatură, raport molar, cantitate de catalizator) asupra randamentului reacţiei de transesterificare au fost efectuate o serie de experimentări. Condiţiile în care s-a realizat fiecare experiment şi rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**
VALORI EXPERIMENTALE ALE RANDAMENTULUI DE REACŢIE
PENTRU DIFERITE CONDIŢII DE LUCRU

| Nr. crt. | Temperatura, °C | g Na | P:EMAG, molar | Randament, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 140 | 0,5 | 1:1 | 15,46 |
| 2 | 140 | 0,5 | 2:1 | 30,18 |
| 3 | 140 | 0,5 | 3:1 | 33,9 |
| 4 | 140 | 0,75 | 1:1 | 15,91 |
| 5 | 140 | 0,75 | 2:1 | 30,8 |
| 6 | 140 | 0,75 | 3:1 | 34,5 |
| 7 | 140 | 1 | 1:1 | 16,2 |
| 8 | 140 | 1 | 2:1 | 31,53 |
| 9 | 140 | 1 | 3:1 | 36,09 |
| 10 | 110 | 0,5 | 1:1 | 6,74 |
| 11 | 110 | 0,5 | 2:1 | 11,59 |
| 12 | 110 | 0,5 | 3:1 | 12,36 |
| 13 | 110 | 0,75 | 1:1 | 7,49 |
| 14 | 110 | 0,75 | 2:1 | 13,95 |
| 15 | 110 | 0,75 | 3:1 | 21,94 |
| 16 | 110 | 1 | 1:1 | 7,59 |
| 17 | 110 | 1 | 2:1 | 14,13 |
| 18 | 110 | 1 | 3:1 | 23,79 |
| 19 | 80 | 0,5 | 1:1 | 5,72 |
| 20 | 80 | 0,5 | 2:1 | 8,9 |
| 21 | 80 | 0,5 | 3:1 | 11,67 |
| 22 | 80 | 0,75 | 1:1 | 5,98 |

(continuare tabelul 1)

| Nr. crt. | Temperatura, °C | g Na | P:EMAG, molar | Randament, % |
|---|---|---|---|---|
| 23 | 80 | 0,75 | 2:1 | 8,64 |
| 24 | 80 | 0,75 | 3:1 | 9,65 |
| 25 | 80 | 1 | 1:1 | 6,87 |
| 26 | 80 | 1 | 2:1 | 9,6 |
| 27 | 80 | 1 | 3:1 | 10,5 |

Datele ilustrează faptul că, în toate cazurile, creşterea temperaturii produce o creştere a cantităţii de esteri piperidinilici sintetizaţi. Se observă, de asemenea, că la 80°C randamentele obţinute în produs util sunt destul de scăzute, deci realizarea sintezei la această temperatură nu este justificată.

Creşterea raportului molar P/EMAG (piperidinol/esteri metilici de acizi graşi) produce asupra randamentului reacţiei de transesterificare un efect favorabil. Acest fapt se explică prin creşterea vitezei de reacţiei datorită măririi cantităţii de nucleofil. Astfel la 140°C (fig. 2) creşterea raportului molar de la 1:1 la 2:1 produce creşteri ale randamentului de aproape 15%. Mărirea raportului molar la 3:1 produce creşteri ale randamentului de doar 5%.

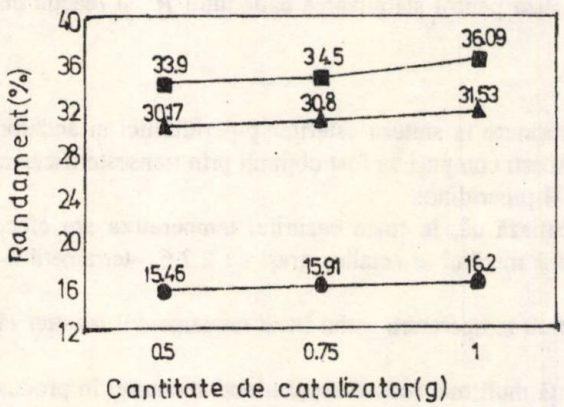



Fig. 2. Variaţia randamentului în funcţie de cantitatea de catalizator la 140°C
● Raport molar 1:1
▲ Raport molar 2:1
■ Raport molar 3:1

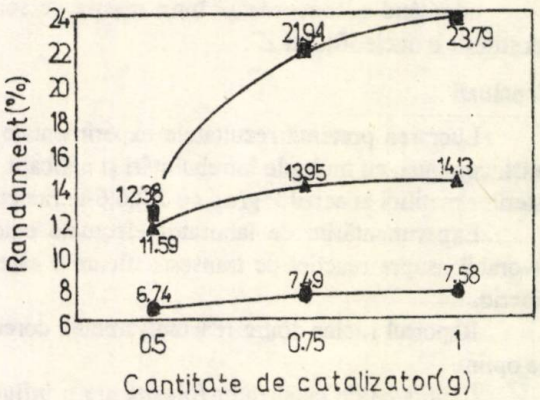



Fig. 3. Variaţia randamentului în funcţie de cantitatea de catalizator la 110°C
● Raport molar 1:1
▲ Raport molar 2:1
■ Raport molar 3:1

La 110°C (fig. 3) creşterea raportului molar de la 1:1 la 2:1 produce o mărire a randamentului cu aproximativ 7%. Mărirea raportului molar la 3:1 produce, de această dată, un salt al randamentului de circa 10%.

Influenţa catalizatorului asupra cantităţii de produs util obţinută nu este semnificativă la temperatură mai ridicată (140°C). Creşterea cantităţii de catalizator produce prin efectul ionului comun ($CH_3O^-$) recombinarea ionilor ce se formează prin disocierea esterilor metilici ai acizilor graşi.

Astfel, creşterea cantităţii de catalizator cu 0,25 g produce creşteri ale randamentului de maxim 2%. Acest lucru este valabil şi în cazul sintezelor desfăşurate la 110°C şi la rapoarte molare mai mici (1:1 şi 2:1).

Se observă însă un salt al randamentului (aproape 10%) la o creştere de la 0,5 la 0,75 g a catalizatorului în cazul în care sinteza decurge la 110°C şi raportul molar este 3:1. Creşterea cantităţii de catalizator peste 0,75 g în acest caz nu mai este justificată deoarece randamentul se măreşte cu doar 2% şi nu compensează costul catalizatorului.

Studiul reacţiei de transesterificare a esterilor metilici ai acizilor graşi cu piperidinol cuprinde şi determinarea ecuaţiei de corelaţie a randamentului în funcţie de cei trei parametri variaţi. După prelucrarea datelor pe calculator s-a obţinut următoarea formă a ecuaţiei de corelaţie:

$$\eta = 47,9 + 1,044 * T^{0,85} + 0,124 * R - 14,83 * C + 10,03 * R * C$$

unde:

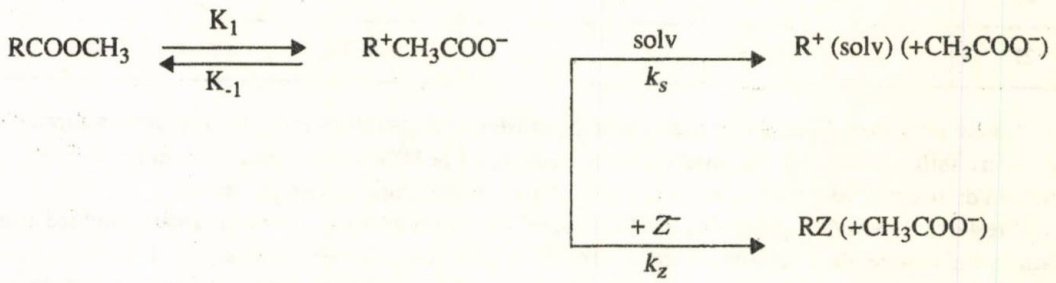
*T* este temperatura;

*R* - raport molar;

*C* - cantitatea de catalizator.

Eroarea medie obținută între valorile calculate și cele experimentate ale randamentului este de 11,6%.

Mecanismul reacției de transesterificare decurge fie după o schemă SN1, fie în varianta SN2 [6]. Weiner și Sneen [7] propun modelul reacțiilor paralele SN1 și SN2 pe baza unui mecanism prin perechi de ioni:




$RCOOCH_3$ – esteri metilici ai acizilor grași;

$Z$ – 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol;

admițând o concordanță între reacția de solvoliză pentru stabilizarea cationului $R^+$ și reacția de substituție a nucleofilului $Z^-$.

## Concluzii

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale obținute la sinteza esterilor piperidinilici ai acizilor grași, compuși, cu multiple întrebuințări și aplicații. Acești compuși au fost obținuți prin transesterificarea esterilor metilici ai acizilor grași cu 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol.

Experimentările de laborator efectuate evidențiază că, în toate cazurile, temperatura are efect favorabil asupra reacției de transesterificare a esterilor metilici ai acizilor grași cu 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol.

Raportul molar dintre reactanți trebuie corelat cu temperatura astfel încât randamentul reacției să fie optim.

Cantitatea de catalizator folosită are o influență mult mai redusă asupra randamentului în produs util obținut, în special când se lucrează la 140°C. Pentru lucru sub 140°C, creșterea cantității folosite este justificată doar dacă este corelată cu raportul molar dintre reactanți.

Ecuația de corelație a randamentului în funcție de cei trei parametri variați permite aprecierea valorii acestuia în condiții de lucru cunoscute (temperatură, raport molar, cantitate de catalizator).

## Bibliografie

1. ANDREI, C., DRĂGUȚAN, I., BALABAN, A., Fotostabilizarea polimerilor cu amine împiedicate steric, Ed. Academiei, București, 1990, p. 70
2. TANIMOTO, S., TOSHIMITSU, A. și INOUE, Y., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **69**, 1991, p. 237
3. *** Yoshitomi Pharmaceutical Industries Ltd., Pat. Jap., 63.198.662 (1988); Chem. Abstr., **110**, 1989, 116041
4SHIPURO KASEI K.K., Brevet Japonia, 02.237.974, 1990; Chem. Abstr., **114**, 1991, 247155d
5. HUELS, A.-G., Brevet CE, 3.724.222, 1989; Chem. Abstr., **111**, 1989, 98399
6. NENIȚESCU, C.D., Chimie Organică, 1, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980, p. 798
7. SCHNEIDER, I.A., Cinetică chimică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 125

Intrat în redacție: 12 XII 1995

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

**Vă recomandă noul său produs:**

**❖ *REDIGEST* ❖**

**exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:**

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**


# Păpădia (Taraxacum officinale)

## I. Principii active - activitate farmaceutică

Păpădia, plantă ierbacee perenă (Fam Asteraceae compositae), cunoscută și sub alte denumiri populare ca papă lungă, părăsita găinilor, flori galbene, buhă, floarea găinii sau crestățea, este răspândită în toată emisfera boreală.

La noi ea se întâlnește începând din zona de câmpie până în zonele alpine în poieni, fânețe, pășuni și chiar la marginea drumurilor.

Terapeutic de la păpădie se folosesc atât părțile aeriene (Folium Taraxaci) cât și rădăcina, un rizom lung vertical ramificat (Radix Taraxaci). De obicei se recoltează întreaga plantă (Herba Taraxaci cum radicibus) înainte sau după apariția bobocilor florali.

În zilele noastre, preparatele de păpădie sunt utilizate îndeosebi intern, în tratamentul afecțiunilor hepatice și biliare, în dispersii, colicistite, angiocolite, icter cataral, colelitiaza, afecțiuni gastro intestinale, constipație, inapetență, fermentații intestinale, în boli renale, oligurii, calculoze sau insuficiențe renale, tulburări circulatorii, cianoze, varice în tratamentul anemiilor, al arterosclerozei și al bolilor neoplazice [1-4].

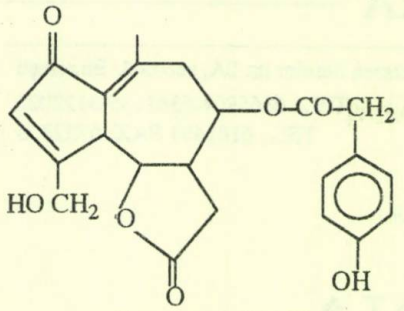
Pentru uz extern se remarcă de obicei folosirea sa în tratamentul unor dermatoze, acnee, eczeme, furunculoze, al negilor, pistruilor precum și al afecțiunilor oftalmice, dentare și ORL.

Multiplele utilizări se bazează pe diverse activități farmacologice: coleretică, colagogă ,depurativă, diuretică, diaforetică, laxativă, de stimulare a secreției pancreatice, de creștere a apetitului, modificare a peristaltismului ureterelor, antiinflamatoare, antibiotică, antisclerotică, antineoplazică [1-3].

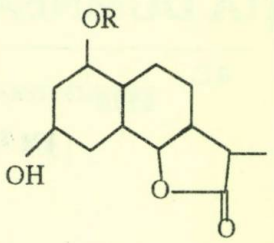
Numeroasele principii active existente în păpădie, identificate și determinate cantitativ, prin metode fizico-chimice moderne, cromatografie de lichide de înaltă performanță, cromatografie de strat subțire, spectrometrie de masă, de emisie și absorbție atomică [5-7] sunt responsabile de virtuțile terapeutice ale plantei.

Mult discutate în literatură [4] sunt principiile amare din păpădie asociate cu acțiunile coleretică, colagogă și de creștere a apetitului și îmbunătățirea digestiei. Pentru acestea se menționează unele lactone cu nuclee de tip azulenic, cum este lactucopicrina (I) sub forma esterificată cu acid *p*-hidroxifenilacetic alături de compuși de tip selinanic (endesmenolide legate de resturi de glucoză prin legături β - glicozidice) tetrahidroridentina (II) și taraxacolida (III).

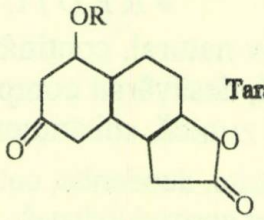
Alături de aceștia s-au izolat deasemenea acid taraxinic și alți compuși terpenici, taraxerol, taraxasterol β amirenol, arnidiol, faradiol, betulinol și lupeol. Printre sterolii izolați se remarcă stigmasterolul, β sitosterolul, acidul giberelic cu activități antiinflamatoare și antisclerotice [8, 9].



**Lactucopicrina (I)**



**Tetrahidroridentina (II)**



**Taraxacolida (III)**

Derivații de cumarină, existenți în păpădie, se pot asocia cu activitatea de îmbunătățire a circulației periferice [10].

Păpădia, în mod deosebit rădăcinile de păpădie, conțin mari cantități de inulină polizaharidă izolată și din rădăcinile de "inula helenuim" constituită din 30 resturi de β-Δ-fructoză ușor hidrolizabile.

S-au identificat în preparatele din păpădie alcaloizi, acid cafeic, *p*-hidroxifenilacetic, acizi grași superiori, palmitic, oleic, melisic și ceratic [10, 11] alături de flavone cum sunt: luteolin-7 glicozida și apigenol 7 glicozidă ca și diferiți polifenoli și vitamine [11, 12].

Se reamrcă, de asemenea, în literatură conținutul în aminoacizi (glutamic, aspartic, leucină și izoleucină) [12,13] și în diverse vitamine. În mod deosebit în flori și polen s-au identificat derivați de vitamina A, carotenoizi, ca xantofila, violaxantina, taraxantina, floroxantina alături de colină și alte vitamine B, vitamina C, D și acid folic.

Interesante elemente cum sunt fosforul, siliciul, potasiul, sodiul, manganul, fierul și îndeosebi seleniul [14, 15] sunt prezente în preparatele din păpădie, justificând acțiunea lor reconfortantă, antianemică și favorabilă în combaterea arterosclerozei.

**Bibliografie**


1. BOJOR, O., ALEXAN, A., Plantele medicinale izvor de sănătate, Ceres, București 1991
2. SABIN, I., Să ne tratăm fără medicamente, Ed. științifică și enciclopedică, București 1990
3. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, F&STIL Commerce București, 1995
4. CIULEI, I., GRIGORESCU, E., STĂNESCU, V., Plante medicinale Fitochimice și Fitoterapie, II, Ed. Medicală București, 1993
5. KAMINSKI, B., Farm. Pol., **38**, nr. 11, 1992, p. 561
6. BERGWEILER, P., Environ. Exp. Botanic, **26**, nr. 3, 1986, p. 207
7. HERRERO LATORRE, C., An. Bramatol, **39**, nr. 1, 1987, p. 133
8. KOMMISSARENKO, N.F., Khim. Prir. Soedin., **4**, 1981, p. 519
9. ORITO, K., Phyto chemistry **22**, nr. 10, 1983, p. 2316
10. HANSEL, R., Phytochemistry, **10**, 1980, p. 657
11. BAND YUKOVA, B.A., Khim. Prir. Soedin, **1**, 1983, p. 101
12. BANDYUKOVA, B.A., Khim. Prir. Soedin, **4**, 1988, p. 610
13. LOPER-GERALD, P., J. Econ. Entomol, **80**, nr. 1, 1987, p. 14
14. STOENZI, H., Mitt. Geb. Lebenmittelunters. Hyg., **79**, nr. 1, 1988, p. 99
15. BALO, GH., Brevet Ungaria., HU 35.160 , 26 Iun. 1985



Liliana Manea

NICOLAE RĂȘANU
DAN MANDALOPOL
DANIELA APOSTOL

# Cracarea termică a oligomerilor de polietilenă

C.Z.: 678.742.2

*The work presents the results obtained at the thermal cracking of low pressure polyethylene oligomers. From the process results a gaseous fraction, a liquid fraction and residue.*

*The cromathographic analysis of the gaseous fractions indicates a maximum recovery of ethylene at 600°C, and the propylene at 750°C. The same analysis of the liquid fraction indicates a complex hydrocabons mixture.*

În procesul de polimerizare a etenei la joasă presiune se formează cantități apreciabile de oligomeri care, până în prezent, sunt utilizați ca înlocuitori de parafină sau pentru obținerea unor pelicule de protecție anticorozivă a pieselor metalice pe timpul transportului și al depozitării.

Aceste utilizări nu satisfac valoarea etenei încorporate în procesul de formare a oligomerilor și, ca atare, se impun noi cercetări în domeniu.

Deoarece cracarea termică sau piroliza soluțiilor de oligomeri în diverse fracțiuni petroliere ar putea constitui o cale de valorificare a acestora, în prezenta lucrare se cercetează comportarea oligomerilor de polietilenă în procesul de cracare termică.

**Partea experimentală**

Cracarea polimerului s-a realizat într-o instalație micropilot formată dintr-un microreactor de cracare termică încălzită electric, prevăzut cu un sistem de reglare automată a temperaturii, schimbător de căldură pentru răcirea gazelor de reacție, vas de colectare a fracțiunei lichide și gazometru pentru fracțiunea gazoasă. S-a lucrat la trei temperaturi: 550, 600 și 750°C. S-a utilizat polietilena de la instalația de polietilenă de joasă presiune de la Petromidia S.A.

Durata reacțiilor a fost cuprinsă între 30 și 81 min. Analiza cromatografică a fracțiunii gazoase s-a făcut pe un cromatograf GHL 18.3 folosind ca umplutură n-butilmaleat, iar a fracțiunei lichide pe un cromatograf GHL 18.3 folosind o coloană cu ulei siliconic E 301 10% și suport CROMOSORB W Pan 60-80 Mash.

**Rezultate și discuții**

Analiza cromatografică a fracțiunei gazoase este prezentată în tabelul 1. Se constată că la cele trei temperaturi se formează un număr mare de hidrocarburi în care metanul, etena și propena au o pondere importantă. Analiza cromatografică a fracțiunii lichide este prezentată în tabelul 2. Se observă cantități importante de parafină și aromate grele și, în proporții mai mici, benzen, toluen, etilbenzen, xileni.

Prof.dr. NICOLAE RĂȘANU și conf.dr.ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius", Constanța; dr.ing. DANIELA APOSTOL, Universitatea Petrol-Gaze, Ploiești

**Tabelul 1**

| Componente | Temperatura | | |
|---|---|---|---|
| | 550°C | 600°C | 750°C |
| $H_2$ | 2,8255 | 4,1217 | 0,0017 |
| $iC_5$ | 0,2828 | 0,2748 | 0,0505 |
| $nC_5$ | 2,6910 | 2,4579 | 0,6863 |
| $C_5$+$C_6$ | 3,0387 | 2,7630 | 1,6799 |
| Benzen | 0,1261 | 0,1298 | 0,1369 |
| $C_1$ | 24,7112 | 23,5281 | 8,5405 |
| $C''_2$ | 0,0014 | 0,0036 | 0,0001 |
| $C'_2$ | 24,9857 | 26,7699 | 20,9937 |
| $C_2$ | 13,9115 | 12,8335 | 13,2352 |
| $C'_3$ | 17,7033 | 15,8827 | 27,3149 |
| $C_3$ | 2,7776 | 3,2843 | 6,8732 |
| $C_yC_3$ | 0,0005 | 0,0011 | 0,0019 |
| $iC_4$ | 0,0678 | 0,0456 | 0,1156 |
| $(1+i)C'_4$ + 1,3 B | 7,7609 | 6,4335 | 15,9898 |
| $nC_4$ | 0,7354 | 0,3324 | 1,2070 |
| Trans $C'_4$ | 0,6655 | 0,6117 | 1,7052 |
| Cis $C'_4$ | 0,5406 | 0,5264 | 1,4676 |

**Tabelul 2**

| Componente | Temperatura | | |
|---|---|---|---|
| | 550°C | 600°C | 750°C |
| Parafine | 46,4385 | 69,6381 | 53,2665 |
| Benzen | 4,9272 | 3,6022 | 8,2644 |
| Toluen | 9,8989 | 5,4984 | 10,5999 |
| EB | 2,2357 | 1,3143 | 2,0076 |
| $(m + p)$ X | 2,7173 | 0,6230 | 2,6153 |
| OX | 2,9387 | 0,6896 | 1,6849 |
| Ag | 30,8437 | 18,6344 | 21,5614 |

Fracțiunea lichidă obținută se identifică ca o benzină normală ce se găsește în procent maxim (38,5%) la 600°C, având o cifră de iod de 47,88 și o curbă de distilare STAS cu $t_i = 35°C$ și $t_f = 195°C$. Fracțiunea gazoasă se găsește în proporție maximă (60,64%) la 600°C unde și proporția în gaze valoroase recuperate este maximă ($H_2/C'_2/C_2/C_3' = 4,1/26,76/12,8/15,88$). Se constată că temperatura optimă de lucru pentru recuperarea de gaze valoroase este de 600°C.

**Concluzii**

Prin descompunerea termică a oligomerilor din polietilenă de joasă presiune se formează un amestec complex de hidrocarburi gazoase și lichide. Compoziția fracțiunei gazoase cu un conținut ridicat în etenă și propenă o recomandă ca o potențială sursă în aceste componente.

Fracțiunea lichidă cu un conținut ridicat de parafine și aromate poate fi o sursă de hidrocarburi pentru obținerea detergenților.

**Bibliografie**

1. RĂȘANU, N., CHIRCU, R. și TOADER, V., Analele Universității "OVIDIUS" Constanța, **1**, 1990, p. 47
2. RĂȘANU, N., LUCA, C., BILBA, N., ABABI, V., POPA, A. și HINCU, I., Rev. Chim. (București), **33**, 1982, p. 27

Intrat în redacție: 15 V 1995

# Cronică

## CONGRESUL ȘI EXPOZIȚIA *EUROCOAT '96*

În zilele de 18-20 septembrie s-a ținut la Genova - Italia Congresul *Eurocoat '96*, organizat de UATCM (Uniunea Asociațiilor Tehnicienilor din industria de lacuri, vopsele, cerneluri poligrafice și adezivi din țările de cultură mediteraneeană, uniune înființată de asociațiile din Franța, Italia și Spania). În cadrul congresului s-au prezentat 117 lucrări, autorii făcând parte din 12 țări, iar la expoziția-târg s-au prezentat 350 de firme și opt organizații, totalizându-se un număr de peste 600 de participanți (expozanți și autori de lucrări) în afara numărului foarte mare de vizitatori. Gazda a fost AITIVA (asociația italiană) și firma Boero/Colori din Genova. Acest succes se datorește creșterii interesului producătorilor, utilizatorilor și cercetătorilor din domeniu pentru un schimb de idei și pentru informarea asupra tehnicilor noi de producție, aplicare, metode noi de analiză, materii prime disponibile, și cererea pieței. Statistic vorbind, subiectele lucrărilor prezentate, pe domenii mari de preocupări, s-au referit la:

| | |
|---|---|
| – lacuri și vopsele (tipuri noi, comportare) | 35,5% |
| – probleme teoretice, metode de analiză | 23,9% |
| – materii prime | 21,8% |
| – probleme de aplicare | 14,6% |
| – probleme ecologice | 4,2% |

În ceea ce privește lacurile și vopselele, subiectele s-au referit la:

| | |
|---|---|
| – tipuri convenționale (pe bază de solvenți organici) | 55,7% |
| – diluabile cu apă | 30,8% |
| – vopsele pulbere | 13,5% |

constatându-se o creștere a preocupărilor pentru acestea din urmă. În toate lucrările se observă o mărire a accentului pus pe îmbunătățirea performanțelor peliculelor și pe reducerea impactului asupra mediului înconjurător. Din totalul lucrărilor prezentate, 46 de titluri au fost din Italia, 20 de titluri din Franța, câte nouă titluri din Olanda și Marea Britanie, România prezentându-se cu opt lucrări, din care două au tratat subiecte teoretice și de metode. Au fost premiate trei lucrări care au elucidat probleme teoretice de bază ale acestui sector de activitate, remarcându-se, la toate, o abordare complexă, de către o echipă care a utilizat metode de analiză și aparatură de ultimă oră, fără a mai menționa pregătirea deosebită a cercetătorilor ca și modul ingenios, dar simplu, de abordare a problemei tratate, pe o cale inedită, foarte profesională, cu explicații simple și logice. Echipele sunt formate din cercetători care activează în laboratoare ale unor firme și în universități, capabile să investească sume mai importante în acest domeniu de activitate. Succesul acestei manifestări s-a datorat unei organizări deosebite, conferințele ținându-se în trei săli, în care s-a asigurat traducerea simultană în două limbi, iar expoziția a avut loc în *Magazzini del Cotone*, foste magazii portuare reamenajate, pe trei etaje, în spații de expunere deosebit de moderne, dispunând de toate facilitățile impuse de o manifestare internațională. Desigur, reușita a fost asigurată și de ospitalitatea gazdelor, ca și de cea a genovezilor, care au știut să valorifice frumusețile litoralului Mării Ligurice, precum și prin organizarea unui spectacol inedit, de epocă medievală, la Camogli, un mic port pescăresc aflat la 25 km de Genova, la care accesul s-a făcut pe mare, venindu-se din portul Genova cu ajutorul unor nave de agrement.

Următoarea manifestare *EUROCOAT* va avea loc la Lyon, între 23-25 septembrie 1997.

Mihai Moțoiu

DOMNINA RĂZUŞ
DUMITRU OANCEA
FLORIN CHIRILĂ

# Limitele de explozie ale amestecului dimetileter-aer, în prezența dioxidului de carbon, la temperatura și presiunea ambiantă

C.Z.: 541.126

*The lower and upper explosion limits of dimethylether (tehnical purity) in air were measured at atmospheric pressure and ambient initial temperature, using inductive-capacitive electric sparks or a hot platinum wire as initiation sources of the explosion, in glass cylindrical explosion vessels with central ignition, of 2,8 cm diameter and 15 cm height. The effect of $CO_2$ addition on the explosion limits was determined, up to a complete inert state of the dimethylether-air system. For several stoichiometric dimethylether-$CO_2$-air mixtures, the effect of dilution by $CO_2$ on the calculated flame temperature and the maximum explosion pressure for adiabatic constant volume combustion is discussed.*

Limitele de explozie ale amestecului gazos dimetileter-aer, cu sau fără adaos de dioxid de carbon, au fost măsurate la presiunea atmosferică normală (760 mmHg) și temperatura ambiantă (20°C).

## Partea experimentală

Pentru măsurarea limitelor de explozie, s-a folosit o instalație experimentală descrisă în [1-5]. Testele de explozivitate au fost efectuate cu ajutorul a două celule cilindrice din sticlă groasă, având diametrul de 2,8 cm și înălțimea de 15 cm. Celulele sunt prevăzute cu capac mobil, ce poate realiza deschiderea acestora către atmosfera exterioară atunci când explozia din celulă crează suprapresiune. În fiecare dintre celule, sursa de inițiere a exploziei este montată în centrul geometric al cilindrului, pentru a permite propagarea exploziei atât ascendent, cât și descendent. Cele două sisteme (surse) de inițiere a exploziei sunt:

1) un filament de platină cu diametrul de 0,1 mm și lungime de 10 cm, spiralat (cu diametrul unei spire de 2,0 mm). Filamentul a fost adus la incandescență ($t_{fil}$ = 900-1000°C) și menținut la temperatură constantă cu ajutorul unui circuit electronic special, pe durate de câte 1-2 s.

2) scântei electrice inductiv-capacitive, produse prin descărcarea unei bobine de inducție auto, alimentată de un circuit de aprindere electronică. Scânteile au fost produse între doi electrozi de oțel inoxidabil aflați la o distanță de 3 mm unul de celălalt.

## Reactivi

Dimetileterul furnizat de către Zecasin București a avut puritate tehnică (> 98%). Aerul atmosferic a fost uscat înainte de prepararea amestecurilor supuse testării, cu ajutorul unui tren de uscare conținând $H_2SO_4$ (concentrat), KOH (s), $CaCl_2$ (anhidru) și silicagel cu indicator de culoare.

Dioxidul de carbon, provenit din fermentație alcoolică, a avut puritate tehnică (95%).

Se consideră că atât dimetileterul, cât și dioxidul de carbon reprezintă câte un compus unitar și nu se mai efectuează corecția compoziției tuturor amestecurilor pentru impuritățile din aceste substanțe.

Dr.chim. DOMNINA RĂZUŞ și fiz. FLORIN CHIRILĂ, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", București; dr.chim. DUMITRU OANCEA, Universitatea București, Facultatea de Chimie

**Modul de lucru**

Fiecare din celulele de explozie a fost evacuată până la o presiune rezidual de 0,1 mmHg și apoi umplută cu amestecul gazos supus testului de explozivitate, la presiune de 1 atm. Amestecul a fost lăsat în celule timp de 3-4 min și apoi expus fie la 3 încercări succesive de aprindere cu filamentul de Pt incandescent, la intervale de 20 s, fie la 10 încercări de aprindere cu scântei inductiv-capacitive, la intervale de 10 s.

Variind concentrația de combustibil în amestecurile supuse testelor de aprindere, fiecare din limitele de explozie $L_e$ (inferioară $L_{ie}$ și superioară $L_{se}$) s-au determinat ca media între două concentrații: $C_+$ (la care explozia are loc) și respectiv, $C_-$ (la care explozia nu are loc):

$$L_e = \frac{C_+ + C_-}{2}$$

respectând cerința ca $C_+$ și $C_-$ să fie suficient de apropiate, diferența dintre ele nedepășind eroarea făcută la prepararea amestecurilor gazoase respective.

Amestecurile gazoase dimetileter-aer (DME-aer) și dimetileter-aer-dioxid de carbon (DME-aer-$CO_2$) au fost preparate în cilindri metalici cu volum de 2 L sau direct în celulele de explozie, la o presiune totală de 1 atm (abs), concentrația fiind determinată prin metoda presiunilor parțiale. Măsurarea presiunilor parțiale a fost făcută cu un manometru cu mercur, cu o eroare de ± 0,5 mm Hg. Omogenizarea amestecurilor astfel preparate a fost realizată prin interdifuzia componentelor, într-un interval de 30 min la celulele cu volum de circa 100 $cm^3$ și respectiv, 24 h la cilindrii cu volum de 2 L.

La măsurarea limitei superioare de explozie, amestecurile gazoase DME-aer au fost preparate direct în celulele de explozie, eroarea făcută în concentrația de DME fiind de cel mult 3%.

La măsurarea limitei nferioare de explozie, amestecurile DME-aer testate au fost obținute în 2 etape:

a) s-au preparat mai multe amestecuri primare DME-aer în cilindri metalici de 2L, cu o concentrație de 10-12% DME.

b) după omogenizarea amestecului primar DME-aer, s-au preparat amestecuri secundare DME-aer direct în celulele de explozie, prin diluarea cu aer a amestecurilor primare. În acest fel, s-a putut varia în trepte mici concentrația amestecurilor DME-aer supuse încărcărilor de aprindere (din zecime în zecime de procent a valorii DME).

Pentru amestecurile DME-aer-$CO_2$, testele de explozivitate atât la limita inferioară, cât și la limita superioară de explozie au fost realizate asupra unor amestecuri secundare, preparate direct în celulele de explozie prin diluția cu $CO_2$ și aer a unor amestecuri primare de DME-aer, cu concentrații adecvate (10-15% DME pentru măsurarea $L_{ie}$ și 40-65% pentru măsurarea $L_{se}$).

**Rezultate și discuții**

*Sistemul dimetileter (DME)-aer*

Rezultatele testelor de explozivitate efectuate asupra unor amestecuri DME-aer la $t_0$=20°C și $p_0$=760 mmHg, folosind ca surse de inițiere a exploziei scânteile inductiv-capacitive și filamentul incandescent de platină, sunt date în tabelul 1.

Valorile limitelor de explozie (inferioară și superioară) pentru sistemul DME-aer sunt date în tabelul 2.

Față de valorile raportate în literatură pentru dimetileter pur:

$$L_{ie} = 2\% \text{ [6] și } 3{,}4\% \text{ [4]}$$

respectiv

$$L_{se} = 27\% \text{ [6, 7]}$$

obținute cu metodele standardizate în Germania [6] și SUA [7], valorile limitelor de explozie din tabelul 2 sunt apropiate doar la folosirea filamentului de platină incandescent ca sursă de inițiere a exploziei. Abaterile observate între limitele de explozie raportate în literatură, măsurate la inițieri cu filament încălzit și valorile corespunzătoare obținute în această lucrare pot fi atribuite în principal diferenței de dimensiuni între celulele de explozie utilizate. Metodele standardizate [6-8] impun folosirea unor celule cilindrice cu diametrul de cel puțin 5 cm și înălțimea de cel puțin 1 m, considerând că în celule cu dimensiuni mai reduse propagarea exploziei este influențată (perturbată) de pierderile termice la pereți. Utilizarea unui combustibil impur în actualele măsurători poate duce, de asemenea, la diferențele semnalate mai sus.

**Tabelul 1**

TESTE DE EXPLOZIVITATE EFECTUATE ASUPRA AMESTECURILOR DIMETIL-AER
+ EXPLOZIA ARE LOC; - EXPLOZIA NU ARE LOC

| [DME], vol % | Explozie<br>Inițiere cu scântei | Inițiere cu filament incandescent |
|---|---|---|
| 3,30 | - | - |
| 3,85 | - | - |
| 3,97 | - | - |
| -4,11 | - | + |
| 4,22 | - | + |
| 4,30 | - | + |
| 4,47 | - | + |
| 4,57 | + | + |
| 4,75 | + | + |
| 13,6 | + | + |
| 14,5 | + | + |
| 14,7 | + | + |
| 14,9 | - | + |
| 20,1 | - | + |
| 21,3 | - | + |
| 22,6 | - | + |
| 23,0 | - | + |
| 23,8 | - | - |

**Tabelul 2**

LIMITELE DE EXPLOZIE ALE SISTEMULUI DIMETILETER-AER
LA TEMPERATURA INIȚIALĂ DE 20°C
ȘI PRESIUNE TOTALĂ INIȚIALĂ DE 760 mmHg

| Sursa de inițiere / Limita (vol%) | Scântei electrice inductiv-capacitive | Filament de platină incandescent |
|---|---|---|
| $L_{ie}$ | 4,5 | 4,0 |
| $L_{se}$ | 14,8 | 23,4 |

Limitele de explozie determinate cu scântei electrice inductiv-capacitive ca sursă de inițiere delimitează un domeniu de explozivitate mai îngust (creștere a $L_{ie}$ și scădere a $L_{se}$) în comparație cu limitele determinate la inițierea cu filament încălzit. Diferențele dintre valorile limitelor de explozie măsurate cu cele două tipuri de surse de inițiere sunt explicabile prin energia diferită a acestora și prin viteza cu care sursa de inițiere transferă sistemului gazos energia sa.

Pentru scopul practic de evitare a unei explozii în amestecul gazos DME-aer, pot fi reținute ambele seturi de valori, asociate prezenței unei surse puternice de inițiere a exploziei (filamentul incandescent) și respectiv, unei surse slabe de inițiere a exploziei (scânteile electrice inductiv-capacitive).

*Sistemul dimetileter-aer-dioxid de carbon*

Rezultatele testelor de explozivitate efectuate asupra unor amestecuri DME-aer-$CO_2$ la temperatura inițială de 20°C și presiune totală inițiată de 760 mmHg sunt date în tabelele 3 și 4.

**Tabelul 3**

TESTE DE EXPLOZIVITATE EFECTUATE ÎN AMESTECURI DME-AER-$CO_2$
+ EXPLOZIA ARE LOC; - EXPLOZIA NU ARE LOC
MĂSURĂTORI ALE LIMITELOR INFERIOARE DE EXPLOZIE, ÎN PEZENȚA $CO_2$

| Inițiere cu scântei electrice inductiv-capacitive | | | Inițiere cu filament de platină incandescent | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [DME], vol % | [$CO_2$], vol % | Explozie | [DME], vol % | [$CO_2$], vol % | Explozie |
| 4,50 | 6,20 | - | 4,40 | 6,80 | + |
| 4,60 | 6,20 | + | 4,40 | 7,80 | - |
| 4,60 | 9,80 | - | 4,60 | 8,60 | + |
| 4,70 | 10,0 | + | 4,60 | 9,80 | - |
| 4,70 | 16,0 | - | 4,70 | 11,5 | + |
| 4,82 | 16,1 | + | 4,70 | 12,2 | - |
| 4,82 | 22,0 | - | 4,80 | 13,2 | + |
| 4,94 | 19,8 | + | 4,80 | 14,0 | - |
| 4,94 | 21,6 | + | 4,94 | 15,0 | - |
| 5,10 | 27,0 | - | 5,10 | 16,0 | + |
| 5,25 | 27,0 | + | 5,10 | 17,2 | - |
| 5,50 | 29,0 | + | 5,25 | 18,9 | + |
| 5,50 | 30,0 | - | 5,30 | 19,6 | - |
| 5,80 | 30,0 | + | 5,50 | 21,8 | + |
| 6,40 | 30,2 | + | 5,50 | 23,6 | - |
| 6,40 | 31,0 | - | 5,80 | 27,2 | + |
| | | | 5,80 | 29,0 | - |
| | | | 6,20 | 31,0 | + |
| | | | 6,20 | 32,0 | - |
| | | | 6,40 | 31,0 | + |
| | | | 6,40 | 32,0 | - |

**Tabelul 4**

TESTE DE EXPLOZIVITATE EFECTUATE ÎN AMESTECURI DME-AER-$CO_2$
+ EXPLOZIA ARE LOC; - EXPLOZIA NU ARE LOC
MĂSURĂTORI ALE LIMITELOR SUPERIOARE DE EXPLOZIE, ÎN PREZENȚA $CO_2$

| Inițiere cu scântei electrice inductiv-capacitive | | | Inițiere cu filament de platină incandescent | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [DME], vol % | [$CO_2$], vol % | Explozie | [DME], vol % | [$CO_2$], vol % | Explozie |
| 13,7 | 4,00 | - | 19,6 | 4,0 | - |
| 13,5 | 4,00 | + | 18,7 | 4,0 | + |
| 13,3 | 5,40 | - | 18,7 | 5,0 | - |
| 13,1 | 5,40 | + | 16,8 | 5,6 | + |
| 12,8 | 8,10 | - | 15,4 | 8,1 | - |
| 12,6 | 8,10 | + | 14,8 | 8,1 | + |
| 12,4 | 10,2 | - | 14,4 | 10,2 | - |
| 12,2 | 10,2 | + | 13,4 | 10,2, | + |
| 11,3 | 15,9 | - | 12,2 | 15,9 | - |
| 10,9 | 15,9 | + | 11,4 | 16,0 | + |
| 10,6 | 19,1 | - | 10,8 | 19,1 | + |
| 10,2 | 19,1 | + | 10,0 | 23,4 | - |
| 9,50 | 23,4 | - | 9,60 | 23,4 | + |
| 9,10 | 23,4 | + | 9,00 | 27,0 | - |
| 8,40 | 27,0 | - | 8,20 | 27,0 | + |
| 8,10 | 27,0 | + | 7,40 | 31,2 | - |
| 6,40 | 30,0 | + | 7,00 | 31,2 | + |
| 6,40 | 30,8 | - | 6,40 | 31,0 | + |
| 7,00 | 30,4 | - | 6,40 | 32,0 | - |

Variația limitelor (inferioară și superioară) de explozie ale dimetileterului în aer, la diluția cu dioxid de carbon, este prezentată în figurile 1 și 2.

Din cele două reprezentări grafice se poate determina, prin interpolare, compoziția punctului extrem al curbelor ce delimitează domeniul de inflamabilitate:

- la inițierea cu scântei electrice: 6,50% DME, 31,0% $CO_2$ și 62,5% aer, din care 13,1% $O_2$ și 49,4% $N_2$.
- la inițierea cu filament incandescent: 6,60% DME, 32,0% $CO_2$ și 61,4% aer, din care 12,9% $O_2$ și 48,5% $N_2$.

Concentrația de dioxid de carbon corespunzătoare acestor puncte de extrem reprezintă valoarea critică a [$CO_2$] necesară pentru a inertiza complet amestecul exploziv DME-aer, prin scoaterea lui în afara domeniului de inflamabilitate. Se observă că cele două metode folosite pentru inițierea exploziei duc, de această dată, la compoziții foarte apropiate. Examinarea rezultatelor susține următoarele afirmații:

- concentrația minimă de $CO_2$, care realizează inertizarea oricărui amestec DME-aer aflat la $t_o$=20°C și $p_o$=760 mmHg, este cuprinsă între 31%-32% (31% - inițierea cu scântei electrice inductiv-capacitive și 32% - inițierea cu filament de platină incandescent).
- concentrația maximă de aer admisă într-un amestec DME-$CO_2$ cu orice raport DME/$CO_2$, aflat la $t_o$=20°C și $p_o$=760 mmHg, fără ca acesta să explodeze, este 62-63%.
- concentrația maximă de oxigen admisă într-un amestec DME-aer-$CO_2$ cu orice valoare a raportului DME: aer: $CO_2$, aflat la $t_o$=20°C și $p_o$=760 mmHg, este 13%.

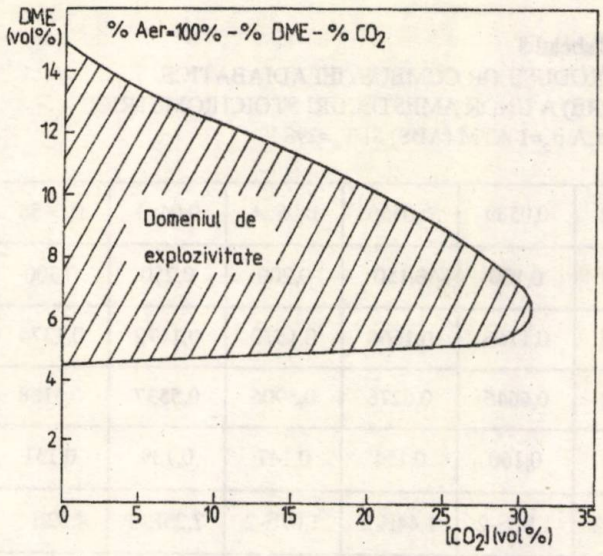



Fig. 1. Influența concentrației de $CO_2$ asupra limitelor de explozie ale sistemului DME-aer, la $t_o$=20°C și $p_o$=760 mmHg. Inițiere cu scântei electrice inductiv-capacitive

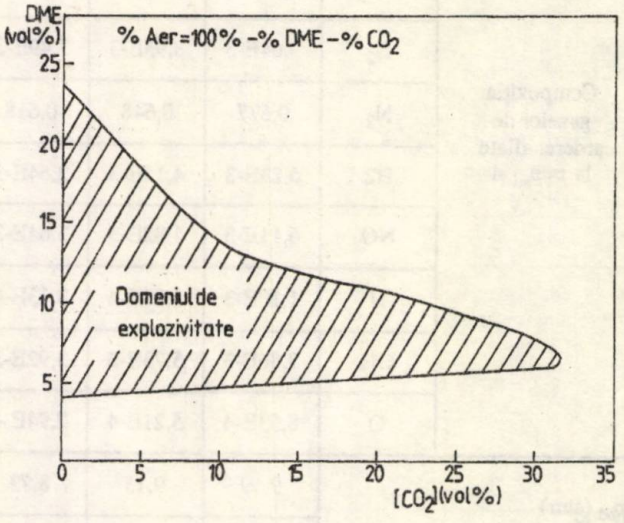



Fig. 2. Influența concentrației de $CO_2$ asupra limitelor de explozie ale sistemului DME-aer, la $t_o$=20°C și $p_o$=760 mmHg. Inițiere cu filament de platină incandescent

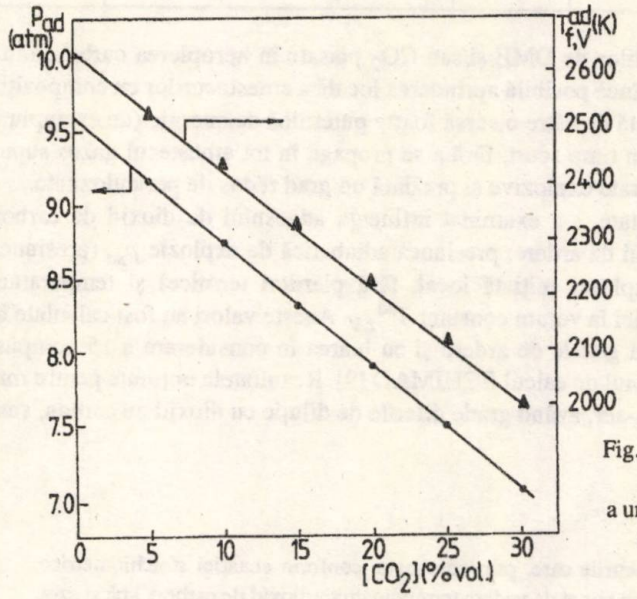



Fig. 3. Variația presiunii și temperaturii de flacără pentru combustia adiabatică izocoră a unor amestecuri stoichiometrice DME-$CO_2$-aer aflate la presiune totală inițială de 1 atm și temperatura inițială de 298 K.

**Tabelul 5**

COMPOZIȚIA DE ECHILIBRU A PRODUȘILOR COMBUSTIEI ADIABATICE LA VOLUM CONSTANT (FRACȚII MOLARE) A UNOR AMESTECURI STOICHIOMETRICE DME-$CO_2$-AER AFLATE LA $p_o$=1 ATM (ABS) ȘI $T_o$=298 K

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Compoziția amestecurilor inițiale | DME | 0,0654 | 0,0622 | 0,0589 | 0,0556 | 0,0524 | 0,0491 | 0,0458 |
| | $CO_2$ | 0 | 0,050 | 0,100 | 0,150 | 0,200 | 0,250 | 0,300 |
| | $O_2$ | 0,1963 | 0,1864 | 0,1766 | 0,1668 | 0,1570 | 0,1472 | 0,1374 |
| | $N_2$ | 0,7383 | 0,7014 | 0,6645 | 0,6276 | 0,5906 | 0,5537 | 0,5168 |
| Compoziția gazelor de ardere, aflate la $p=p_{ad}$ și $T=T_{f,V}$ | $H_2O$ | 0,170 | 0,166 | 0,160 | 0,154 | 0,147 | 0,139 | 0,131 |
| | CO | 2,32E-2 | 2,20E-2 | 1,82E-2 | 1,44E-2 | 1,07E-2 | 7,25E-3 | 4,52E-3 |
| | $CO_2$ | 9,74E-2 | 0,140 | 0,185 | 0,231 | 0,277 | 0,323 | 0,369 |
| | $O_2$ | 9,64E-3 | 8,93E-3 | 7,49E-3 | 6,04E-3 | 4,40E-3 | 3,04-E3 | 1,93E-3 |
| | $N_2$ | 0,677 | 0,648 | 0,618 | 0,588 | 0,557 | 0,525 | 0,493 |
| | H2 | 6,23E-3 | 4,15E-3 | 2,64E-3 | 1,68E-3 | 1,05E-3 | 6,18E-3 | 2,17E-4 |
| | NO | 6,11E-3 | 4,82E-3 | 3,64E-3 | 2,63E-3 | 1,74E-3 | 1,11E-3 | 6,37E-4 |
| | H | 1,10E-3 | 5,88E-4 | 3,13E-4 | 1,57E-4 | 6,49E-5 | 3,13E-5 | 1,13E-5 |
| | OH | 7,86E-3 | 5,73E-3 | 3,92E-3 | 2,59E-3 | 1,60E-3 | 9,22E-4 | 4,85E-4 |
| | O | 8,53E-4 | 5,21E-4 | 2,94E-4 | 1,57E-4 | 7,43E-5 | 3,16E-5 | 1,15E-5 |
| $p_{ad}$ (atm) | | 9,59 | 9,15 | 8,73 | 8,31 | 7,90 | 7,49 | 7,05 |
| $T_{fV}^{ad}$ (K) | | 2631 | 2526 | 2428 | 2327 | 2224 | 2117 | 2004 |

Pentru valori apropiate ale concentrațiilor de DME și/sau $CO_2$ plasate în apropierea curbei-limită dar în afara domeniului de explozivitate, este încă posibilă aprinderea locală a amestecurilor cu compoziția respectivă. Dar, în aceste cazuri, flacăra inițiată de către o sursă foarte puternică de energie (de exemplu o capsă cu exploziv solid), se va stinge după un timp scurt, fără a se propaga în tot amestecul gazos supus aprinderii. Aceste amestecuri nu sunt considerate explozive și prezintă un grad redus de periculozitate.

În interiorul domeniului de explozivitate, s-a examinat influența adaosului de dioxid de carbon asupra unor parametri importanți ai procesului de ardere: presiunea adiabatică de explozie $p_{ad}$ (presiunea maximă dezvoltată într-un vas închis la explozia inițiată local, fără pierderi termice) și temperatura adiabatică de flacără, corespunzătoare exploziei la volum constant $T^{ad}_{f,V}$. Aceste valori au fost calculate în ipoteza stabilirii echilibrului termodinamic în gazele de ardere și cu luarea în considerare a 15 compuși posibili ca produși de ardere, folosind programul de calcul ECHIMAD [9]. Rezultatele obținute pentru mai multe amestecuri stoichiometrice* DME-$CO_2$-aer, având grade diferite de diluție cu dioxid de carbon, sunt date în figura 3 și tabelul 5.

---

* Amestecurile stoichiometrice sunt amestecurile care, prin combustie conform ecuației stoichiometrice, formează numai compușii cei mai stabili din punct de vedere termodinamic (dioxid de carbon, apă și azot, în cazul amestecurilor hidrocarbură-aer), neglijându-se alte reacții care au loc la temperatura flăcării.

Prezența dioxidului de carbon în amestecurile combustibil-oxidant determină scăderea temperaturilor de flacără și, corespunzător, a presiunilor maxime pe care le dezvoltă explozia în vase închise. Acțiunea sa este datorată atât scăderii cantității de căldură degajate de combustie prin scăderea concentrațiilor de combustibil și de oxidant din amestecul inițial, cât și faptului că dioxidul de carbon preia o parte importantă a căldurii degajate prin combustie, având o capacitate calorică superioară azotului, pe care parțial l-a înlocuit. De asemenea, disocierea parțială a $CO_2$ în CO și $O_2$ la temperatura de flacără, alături de alte reacții endoterme (reacțiile de formare a NO și a radicalilor H,OH,O) aduce o contribuție importantă la scăderea căldurii nete de combustie, conducând la scăderea temperaturii de flacără și a presiunii atinse în combustia adiabatică izocoră.

## Concluzii

În această lucrare se prezintă valorile limitelor de explozie la presiunea atmosferică și temperatura ambiantă ale amestecurilor dimetileter-aer și dimetileter-aer-dioxid de carbon, observate în cazul inițierii exploziilor cu scântei electrice inductiv-capacitive sau cu filamente incandescente de platină. Introducerea dioxidului de carbon în amestecurile dimetileter-aer determină creșterea limitei inferioare de explozie și scăderea limitei superioare de explozie, efectul de inertizare fiind tot mai pronunțat pe măsura creșterii concentrației de dioxid de carbon. La concentrația de 31 vol% $CO_2$ (cazul inițierii exploziei cu scântei inductiv-capacitive) și respectiv 32 vol% $CO_2$ (cazul inițierii exploziei cu filament incandescent), limita inferioară de explozie se suprapune cu limita superioară de explozie. Concentrații de $CO_2$ superioare valorilor indicate mai sus pentru cele două tipuri de inițiere realizează o inertizare completă a amestecurilor dimetileter-aer, astfel încât explozia nu mai poate avea loc în astfel de amestecuri, oricare ar fi raportul molar dimetileter/aer. Din concentrația punctului extrem al celor două diagrame, ce reprezintă domeniul de explozivitate la folosirea celor două surse de inițiere, rezultă și valoarea concentrației critice de oxigen admis într-un amestec dimetileter-$CO_2$ fără ca acesta să explodeze (13%), oricare ar fi raportul molar dimetileter/$CO_2$. Pentru amestecuri stoichiometrice DME-$CO_2$-aer cu compoziția plasată în interiorul domeniului de inflamabilitate, calculul caracteristicilor combustiei adiabatice la volum constant confirmă puternicul efect al dioxidului de carbon, manifestat prin scăderea presiunii adiabatice de explozie și a temperaturii adiabatice de flacără, la creșterea concentrației de $CO_2$ adăugat.

## Bibliografie


1. SCHUSTER, R.H., IONESCU, N.I., POPESCU, DOMNINA și OANCEA, D., Rev. Roumaine Chim., **24**, 1979, p. 531
2. OANCEA, D., POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V., SCHUSTER, R.H. și IONESCU N.L., Buletinul Inst. Politehnic București, Seria Chimie-Metalurgie, **42**, 1980, p. 41
3. POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V., SCHUSTER, R.H., IONESCU, N.I. și OANCEA, D., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 197, 927
4. IONESCU, N.I., OANCEA, D., POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V. și SCHUSTER, R.H., Rev. Chim. (București), **32**, 1981, p. 1103; 33, 1982, p. 1021
5. IONESCU, N.I., OANCEA, D., POPESCU, DOMNINA, GOȘA, V. și SCHUSTER, R.H., Zeit. Phys. Chem., Leipzig, **262**, 1981, p. 715
6. MARTINENGO, A. și WAGNER, H.Gg., Zündgrenzen von Gasen, în Landolt-Bornstein-Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik und Technik, Ed. a 6-a, Springer Verlag, Berlin, **4**, partea a 4-a, 1972, p. 368
7. ZABETAKIS, M., Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, U.S. Bureau of Mines Bull. nr. 627, 1965
8. COWARD, H. și JONES, G., Limits of Flammability of Gases and Vapors, U.S. Bureau of Mines Bull. nr. 503, 1952
9. GEANĂ, D., POPESCU, DOMNINA, MIHAI, M. și ADOMNICĂ, L., Rev. Chim. (București), **36**, 1985, p. 708


Intrat în redacție: 7 III 1996

HORIA PAVEN

# Interacţiuni de cuplaj şi reguli de selecţie morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică lineară

## II. Cuplajul Takayanagi-Kawai

C.Z.: 541.64

*By using the Takayanagi-Kawai method of expressing the rheological response of binary composite with continuous matrix and disperse phase in terms of Π- and Σ- like couplings, the corresponding selection rules for linear viscoelastic behaviour are obtained, and the allowed rheological states, with well defined rheological numbers, are estabilished.*

Abordarea fenomenologică neconvenţională în reologia compozitelor cu comportare vâscoelastică lineară urmăreşte, pe lângă stabilirea legilor de amestec pentru diferite mărimi relevante, identificarea şi descrierea interacţiunilor de cuplaj specifice, care controlează starea reologică a compozitului şi, în consecinţă, răspunsul său potenţial la diferite tipuri de solicitări [1-5].

Având în vedere diferenţierea semnificativă a rolurilor morfologice ale componenţilor chiar şi în cazul cel mai "simplu" al compozitelor binare formate dintr-o matrice continuă şi o fază dispersă, este de aşteptat ca proprietăţile reologice să reflecte în mod adecvat particularităţile morfologice. Astfel, este interesant de observat că legea de amestec Takayanagi-Kawai, propusă pentru a modela tocmai o astfel de morfologie, prezintă o disponibilitate remarcabilă de a descrie compozitele reale ale căror proprietăţi reologice sunt "intermediare" în raport cu legile de amestec fundamentale corespunzătoare cuplajelor Π şi respectiv Σ [6-10]. Într-adevăr, interacţiunile morforeologice, care se manifestă în acest caz, sunt mai complexe decât cele de tip fundamental (care corespund exclusiv unui singur nivel de cuplaj direct), însă este posibil ca prin adaptarea tehnicii operatorilor reologici să se efectueze o "descompunere" a cuplajului Takayanagi-Kawai, TK, în cuplaje mai simple de tipul Π şi respectiv Σ. În sfârşit, trebuie menţionat că prin dezvoltarea analizei se poate ajunge în mod firesc la regulile de selecţie care furnizează stările reologice permise ale compozitului în funcţie de stările reologice ale componenţilor cu comportare de solid vâscoelastic linear [11].

### Cuplajul morforeologic Takayanagi-Kawai

Considerând că stările reologice ale componenţilor compozitului binar a/b sunt descrise prin ecuaţii reologice de forma:

$$P\sigma = Q\varepsilon \tag{1}$$

de ordinul ($m$ $n$), unde $\sigma$ şi $\varepsilon$ reprezintă variabilele reologice naturale în cazul comportării de solid vâscoelastic linear, iar operatorii reologici $P_a$, $Q_a$ şi respectiv $P_b$, $Q_b$ corespund matricei şi respectiv fazei disperse, se impun anumite precizări principiale legate de particularităţile abordării fenomenologice propuse.

Răspunsul reologic global al compozitului format dintr-o matrice continuă şi o fază dispersă este determinat într-un mod bine definit de distribuţia specifică a forţelor mecanice în volumul compozitului. Astfel, o parte a "liniilor de forţă" afectează exclusiv matricea, în timp ce restul acţionează atât asupra matricei, cât şi a fazei disperse. În consecinţă, este natural să se admită că, la un prim nivel, se manifestă

Dr.fiz. HORIA PAVEN, Centrul de Cercetări Materiale Plastice, ICECHIM, Bucureşti

interacțiuni directe de cuplaj morfologic de tip fundamental (Π sau Σ), iar la un nivel superior există un cuplaj suplimnetar specific, "de complectare" a distribuției reale a liniilor de forță în compozit. Acest cuplaj se realizează între blocul fundamental de tipul Π și matrice, fiind de tip Σ (varianta *TK* 1), respectiv între blocul fundamental de tipul Σ și matrice, fiind de tipul Π (varianta *TK* 2).

a. Varianta *TK* 1. Cuplajul TK 1 este descris de ecuațiile reologice parțiale:

$$(P_a P_b)\sigma_{(\Pi)} = (\bar{\lambda}_1 P_b Q_a + \lambda_1 P_a Q_b)\varepsilon_{(\Pi)}$$
$$P_a \sigma_a = Q_a \varepsilon_a \tag{2.1}$$

unde $\sigma_{(\Pi)}$, $\varepsilon_{(\Pi)}$ sunt variabilele reologice naturale pentru cuplajul din blocul fundamental Π, iar $\bar{\lambda}_1$=1-$\lambda_1$, $\lambda_1$ fiind un parametru morfologic.

Prin ponderarea "de completare" a contribuțiilor blocului Π și respectiv a matricei, se obțin, în final, operatorii reologici globali ai cuplajului *TK* 1:

$$P_{(TK1)} = (1 - \bar{\varphi}_1 \lambda_1) P_a P_b Q_a + \bar{\varphi}_1 \lambda_1 P_a^2 Q_b$$
$$Q_{(TK1)} = \bar{\lambda}_1 P_b Q^2{}_a + \lambda_1 P_a Q_a Q_b \tag{2.2}$$

unde $\bar{\varphi}_1$ = 1-$\varphi_1$, $\varphi_1$ reprezentând un parametru morfologic și având proprietatea $\lambda_1 \varphi_1 = v_b$ (fracția de volum a fazei disperse).

Ținând seama de forma (2.2) a operatorilor reologici, rezultă:

$$P_{(TK1)}(a/b) \neq P_{(TK1)}(b/a), Q_{(TK1)}(a/b) \neq Q_{(TK1)}(b/a) \tag{2.3}$$

Prin urmare, caracterul asimetric al operatorilor reologici ai compozitului în raport cu componenții exprimă existența unor proprietăți reologice preferențiale din punctul de vedere al rolului morfologic al componenților, sugerând consecințe bine definite asupra stării reologice a compozitului. În plus, se constată că operatorul reologic $P_{(TK1)}$ depinde de morfologie și compoziție, în timp ce $Q_{(TK1)}$ depinde direct de parametrul morfologic. În sfârșit, caracterul global Σ al cuplajului *TK* 1 se reflectă în forma legii de amestec pentru complianță [4-8]:

$$\mathcal{J}_{(TK1)} = \varphi_1 \mathcal{J}_a \mathcal{J}_b / (\lambda_1 \mathcal{J}_a + \lambda_1 \mathcal{J}_b) + \varphi_1 \mathcal{J}_a \tag{2.4}$$

b. Varianta TK 2. Cuplajul TK 2 este descris de ecuațiile reologice parțiale.

$$(\bar{\varphi}_2 P_a Q_b + \varphi_2 P_b Q_a)\sigma_{(\Sigma)} = (Q_a Q_b)\varepsilon_{(\Sigma)}$$
$$P_a \sigma_a = Q_a \varepsilon_a \tag{3.1}$$

unde , $\sigma_{(\Sigma)}$, $\varepsilon_{(\Sigma)}$ sunt variabilele reologice naturale pentru cuplajul din blocul fundamental Σ, iar ,$\bar{\varphi}_2$ = 1 - $\varphi_2$, $\varphi_2$ fiind un parametru morfologic.

Prin ponderea "de completare" a contribuțiilor blocului Σ și respectiv a matricei, se obțin, în final, operatorii reologici globali ai cuplajuui *TK* 2:

$$P_{(TK2)} = \bar{\varphi}_2 P_a^2 Q_b + \varphi_2 P_a P_b Q_a$$
$$Q_{(TK2)} = (1 - \bar{\lambda}_2 \varphi_2) P_a Q_a Q_b + \bar{\lambda}_2 \varphi_2 P_b Q^2{}_a \tag{3.2}$$

unde $\bar{\lambda}_2 = 1 - \lambda_2$, $\lambda_2$ fiind un parametru morfologic cu proprietatea

$$\lambda_2 \varphi_2 = \nu_b$$

Având în vedere forma (3.2) a operatorilor reologici rezultă:

$$P_{(TK2)}(a/b) \neq P_{(TK2)}(b/a), Q_{(TK2)}(a/b) \neq Q_{(TK2)}(b/a) \tag{3.3}$$

evidențiindu-se, în virtutea asimetriei operatorilor reologici ai compozitului, caracterul privilegiat al rolului morfologic al componenților. În plus, se remarcă dependența directă a operatorului reologic $P_{(TK2)}$ de morfologie, respectiv dependența lui $Q_{(TK2)}$ atât de morfologie, cât și de compoziție. În sfârșit, caracterul global $\Pi$ al cuplajului *TK* 2 se refelctă în forma legii de amestec pentru modul [4-8]:

$$\mathcal{M}_{(TK2)} = \bar{\lambda}_2 \mathcal{M}_a \mathcal{M}_b / (\varphi_2 \mathcal{M}_a + \bar{\varphi}_2 \mathcal{M}_b) + \bar{\lambda}_2 \mathcal{M}_a \tag{3.4}$$

Prin compararea formei operatorilor reologici obținuți corespunzător variantelor *TK* 1, (2.2) și respectiv *TK* 2, (3.2), se remarcă similitudinea lor cantitativă în condițiile satisfacerii condiției DKT [9, 10). În consecință, legile de amestec (2.4) și (3.4), sunt, la rândul lor, identice (în condițiile menționate), iar unele diferențieri în privința dependenței lui P sau Q de morfologie și compoziție sunt nerelevante din punctul de vedere al modulului (sau complianței).

**Reguli de selecție morforeologice**

Utilizarea estimatorilor de ordin (*m n*) ai ecuației reologice permite obținerea, pe baza expresiilor operatorilor reologici, a expresiilor cantitative ale regulilor de selecție, descrierea celor două variante tipice ale cuplajului *TK* ca "reacții reologice" controlate morfologic oferind posibilitatea unei abordări directe.

a. Varianta TK 1. Interacțiunile de cuplaj morforeologic specifice celor două niveluri de interacțiune se descriu succesiv, conform reprezentărilor:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(\Pi)} (a/b)^{n_{(\Pi)}}_{m_{(\Pi)}} \tag{2.5.1}$$

$$a^{n_a}_{m_a} + (a/b)^{n_{(\Pi)}}_{m_{(\Pi)}} \xrightarrow{(\Sigma)} (a/b)^{n_{(TK1)}}_{m_{(TK1)}} \tag{2.5.2}$$

rezultând în final:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(TK\,1)} (a/b)^{n_{(TK1)}}_{m_{(TK1)}} \tag{2.5.3}$$

unde $m_{(TK\,1)}$, $n_{(TK\,1)}$ determină ordinul stării reologice TK 1 a compozitului.

b. Varianta TK 2. Succesiunea specifică a interacțiunilor de cuplaj morforeologic la cele două nivele este descrisă conform reprezentărilor:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(\Sigma)} (a/b)^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \tag{3.5.1}$$

$$a^{n_a}_{m_a} + (a/b)^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \xrightarrow{(\Pi)} (a/b)^{n_{(TK2)}}_{m_{(TK2)}} \tag{3.5.2}$$

rezultând în final:

$$a_{m_a}^{n_a} + b_{m_b}^{n_b} \xrightarrow{(TK\,2)} (a/b)_{m_{(TK2)}}^{n_{(TK2)}} \tag{3.5.3}$$

unde $m_{(TK\,2)}$, $n_{(TK\,2)}$ determină ordinul stării reologice *TK* 2 a compozitului.

Ținând seama de expresiile operatorilor reologici (2.5) și (3.5), se obține:

$$\begin{aligned} m_{(TK1)} &= m_{(TK2)} = m_{(TK)} \\ n_{(TK1)} &= n_{(TK2)} = n_{(TK)} \end{aligned} \tag{3.6}$$

astfel încât regulile de selecție corespunzătoare cuplajului Takayanagi-Kawai sunt de forma:

$$\begin{aligned} m_{(TK)} &= max(m'_{(TK)}, m''_{(TK)}) \\ n_{(TK)} &= max(n'_{(TK)}, n''_{(TK)}) \end{aligned} \tag{3.7}$$

unde:

$$\begin{aligned} m'_{(TK)} &= 2m_a + n_b, \quad m''_{(TK)} = m_a + m_b + n_a \\ n'_{(TK)} &= m_b + 2n_a, \quad n''_{(TK)} = m_a + n_a + n_b \end{aligned} \tag{3.7'}$$

Prin urmare, stările reologice *TK* 1 și *TK* 2 constituie variante similare ale stării reologice *TK* definită prin reprezentarea:

$$a_{m_a}^{n_a} + b_{m_b}^{n_b} \xrightarrow{(TK)} (a/b)_{m_{(TK)}}^{n_{(TK)}} \tag{3.8}$$

cuplajul morforeologic *TK* caracterizându-se prin nesatisfacerea proprietății de comutativitate morfologică a componenților, caracteristică interacțiunilor fundamentale.

Astfel, acum

$$a_{m_a}^{n_a} + b_{m_b}^{n_b} \neq b_{m_b}^{n_b} + a_{m_a}^{n_a} \tag{4}$$

distribuția specifică a variabilelor reologice corespunzătoare interacțiunilor de cuplaj la două niveluri distincte determinând o asimetrie morfologică specifică a stării reologice *TK* a compozitului binar.

Regulile de selecție (3.7) caracteristice interacțiunii de cuplaj *TK*, (3.8), se exprimă prin intermediul coeficienților de cuplaj conform tabelului 1, remarcându-se diferențieri semnificative comparativ cu cazul interacțiunilor fundamentale Π și Σ.

**Tabelul 1**

| $(TK)_i$ | $m_a$ | $m_b$ | $n_a$ | $n_b$ |
|---|---|---|---|---|
| m' | 2 | 0 | 0 | 1 |
| m'' | 1 | 1 | 1 | 0 |
| n' | 0 | 1 | 2 | 0 |
| n'' | 1 | 0 | 1 | 1 |

**Stări reologice permise și interzise**

Evaluarea explicită a stărilor reologice corespunzătoare cuplajului Takayanagi-Kawai, în cazul compozitului binar cu componenți cu comportare de solid vâscoelastic linear, se exemplifică pe baza stărilor reologice definite prin modelele reologice:

- $\{H\}$, de tip Hooke ($m = 0$, $n = 0$);
- $\{KV\}$, de tip Kelvin-Voigt ($m = 0$, $n = 1$);
- $\{Z\}$. de tip Zener, ($m = 1$, $n = 1$);
- $\{A\}$, de tip Alfrey ($m = 1$, $n = 2$);
- $\{B\}$, de tip Brankov ($m = 2$, $n = 2$).

În tabelul 2 se prezintă cele 5x5=25 cazuri distincte, punându-se în evidență modul specific de generare a stărilor reologice permise în funcție de diferitele mărimi care intervin în regulile de selecți (3.7).

**Tabelul 2**

| Nr. crt. | Compozit | $m_a\ n_a$ | $m_b\ n_b$ | $m'_{(TK)}\ m''_{(TK)}$ | $n'_{(TK)}\ n''_{(TK)}$ | $m_{(TK)}\ n_{(TK)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H/H | 0 0 | 0 0 | 0 0 | 0 0 | 0 0 |
| 2 | H/KV | 0 0 | 0 1 | 1 0 | 0 1 | 1 1 |
| 3 | KV/H | 0 1 | 0 0 | 0 1 | 2 1 | 1 2 |
| 4 | H/Z | 0 0 | 1 1 | 1 1 | 1 1 | 1 1 |
| 5 | Z/H | 1 1 | 0 0 | 2 2 | 2 2 | 2 2 |
| 6 | H/A | 0 0 | 1 2 | 2 1 | 1 2 | 2 2 |
| 7 | A/H | 1 2 | 0 0 | 2 3 | 4 3 | 3 4 |
| 8 | H/B | 0 0 | 2 2 | 2 2 | 2 2 | 2 2 |
| 9 | B/H | 2 2 | 0 0 | 4 4 | 4 4 | 4 4 |
| 10 | KV/KV | 0 1 | 0 1 | 1 1 | 2 2 | 1 2 |
| 11 | KV/Z | 0 1 | 1 1 | 1 2 | 3 2 | 2 3 |
| 12 | Z/KV | 1 1 | 0 1 | 3 2 | 2 3 | 3 3 |
| 13 | KV/A | 0 1 | 1 2 | 2 2 | 3 3 | 2 3 |
| 14 | A/KV | 1 2 | 0 1 | 3 3 | 4 4 | 3 4 |
| 15 | KV/B | 0 1 | 2 2 | 2 3 | 4 3 | 3 4 |
| 16 | B/KV | 2 2 | 0 1 | 5 4 | 4 5 | 5 5 |
| 17 | Z/Z | 1 1 | 1 1 | 3 3 | 3 3 | 3 3 |
| 18 | Z/A | 1 1 | 1 2 | 4 3 | 3 4 | 4 4 |
| 19 | A/Z | 1 2 | 1 1 | 3 4 | 5 4 | 4 5 |
| 20 | Z/B | 1 1 | 2 2 | 4 4 | 4 4 | 4 4 |
| 21 | B/Z | 2 2 | 1 1 | 5 5 | 5 5 | 5 5 |
| 22 | A/A | 1 2 | 1 2 | 4 4 | 5 5 | 4 5 |
| 23 | A/B | 1 2 | 2 2 | 4 5 | 6 5 | 5 6 |
| 24 | B/A | 2 2 | 1 2 | 6 5 | 5 6 | 6 6 |
| 25 | B/B | 2 2 | 2 2 | 6 6 | 6 6 | 6 6 |

Se observă că interacțiunea de cuplaj morforeologic TK determină cu excepția compozitului {H} / {H} -când starea reologică a compozitului este calitativ similară cu cele ale comonenților, și respectiv a compozitului {H} / {Z} -când starea reologică (1 1) a compozitului este calitativ similară cu cea a componentului dispers cu comportare mai complexă-stări reologice calitativ mai complexe decât cele ale componenților. Mai mult, în mod sistematic, ordinul global al stării reologice a compozitului este mai ridicat când, pentru componenți dați, starea reologică a matricei este mai complexă calitativ decât cea a fazei disperse. Aparent surprinzătoare, această particularitate constituie, de fapt, o consecință firească a participării fazei continue la ambele interacțiuni de cuplaj, în timp ce faza dispersă se manifestă exclusiv în cadrul interacțiunii de cuplaj direct la nivelul blocului fundamental. Pe de altă parte, spectrul stărilor reologice permise ale compozitului evidențiază o singură stare (0 0) -cazul {H} / {H}; două stări (1 1) - pentru {H} / {KV} și {H} / {Z} -și respectiv (1 2) - pentru {KV} / {H} și {KV} / {KV}; o stare (2 3) - pentru {KV} / {Z}; două stări (3 3) - pentru {Z} / {KV} și {Z} / {Z} - și respectiv (3 4) - pentru {*A*} / {*KV*} și {*KV*} / {*B*}; trei stări (4 4) - pentru {*B*} / {*H*}, {*Z*} / {*A*} și {*Z*} / {*B*}; două stări ( 45) - pentru {*A*} / {*Z*}și {*A*} / {*A*} - și respectiv (5 5) - pentru {*B*} / {*KV*} și {*B*} / {*Z*}; o stare (5 6) - pentru {*A*} / {*B*}, precum și două stări (6 6) - pentru {*B*} / {*A*} și {*B*}/{*B*}, în timp ce starea reologică (0 1) constituie o stare în general interzisă în cazul cuplajului TK. În plus, având în vedere că pentru cuplajele fundamentale Π și Σ, starea reologică Σ este de regulă calitativ mai complexă decât starea Π (cu excepția cazurilor {*H*} / {*H*}, {*H*} / {*Z*}și {*Z*} / {*H*}, {*H*} / {*B*} și {*B*} / {*H*}. {*Z*} / {*Z*}, {*Z*} / {*B*} și {*B*} / {*Z*} când sunt calitativ similare), iar pentru cuplajul TK starea reologică a compozitului este calitativ mai complexă decât în cazul cuplajului fundamental Σ (cu excepția cazurilor {*H*} / {*H*}, {*H*} / {*KV*}, {*H*} / {*Z*}, {*H*} / {*A*}, {*H*} / {*B*}, {*KV*} / {*KV*} și {*KV*} / {*A*} când sunt calitativ similare), se obține că stările reologice corespunzătoare cuplajului TK sunt de regulă calitativ mai complexe decât cele pentru cuplajul fundamental Π (cu excepția cazurilor {*H*} / {*H*}, {*H*} / {*Z*} și {*H*} / {*B*} când sunt calitativ similare. În sfârșit, datele prezentate în tabelul 2 evidențiază și variația numărului principial posibil al proceselor de relaxare (sau retardare) caracteristice compozitului în funcție de procesele corespunzătoare componenților, prin valorile estimatorilor reologici m, n; astfel se remarcă o creștere la 12 a numărului stărilor reologice permise distincte în cazul cuplajului *TK*, comparativ cu 9 și respectiv 8 pentru cuplajele fundamentale Π și respectiv Σ.

În sfârșit, prin utilizarea datelor din tabelul 2 se realizează nu numai determinarea directă a stărilor reologice ale componenților care, în funcție de tipul interacțiunii de cuplaj generează stările reologice permise ale compozitului, ci există și posibilitatea unei evaluări sistematice a efectelor de cuplaj ca rezultat al modificărilor morfologice.

## Concluzii

Utilizarea analizei fenomenologice a interacțiunilor de cuplaj morforeologic în compozite binare cu componenți cu comportare de solid vîscoelastic linear permite identificarea regulilor de selecție specifice cuplajului Takayanagi-Kawai în cazul morfologiei de tipul fază continuă / fază dispersă.

Particularitățile morfologice duc la asimetrii specifice ale legilor de comportare, respectiv ale stărilor reologice, determinate de manifestarea cuplajelor morforeologice la două niveluri bine definite, în raport cu rolul morfologic al componenților.

Evidențierea creșterii numărului stărilor reologice permise în cazul cuplajului Takayanagi-Kawai subliniază capacitatea superioară a acestei "aproximații" de a modela cu adecvanță superioară proprietățile reologice ale compozitelor reale.

## Bibliografie


1. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Polymer Bull., Berlin, 1980, **2**, p. 727
2. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 5, 1981, p. 423; Intern. Chem. Eng., 34, nr. 1, p. 114
3. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 6, 1981, p. 530; Intern. Chem. Eng., 34, nr. 1, p. 127
4. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **34**, nr. 9, 1983, p. 777; Intern. Chem. Eng., 34, nr. 1, p. 135
5. PAVEN, H. și POPOVICS, S., Proc. Ann. Symp. Inst. Mech. Solids (Romanian Acad.), București, 1991, p., 69
6. TAKAYANAGI, M., HARIMA, H. și IWATA, Y., Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 1
7. TAKAYANAGI, M., Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 41
8. HORINO, T., OGAWA, Y., SOEN, T. și KAWAI, H., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1965, p. 261
9. DICKIE, R.A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1973, p. 45
10. KAPLAN, D. și TSCHOEGL, N.W., Polym. Eng. Sci., **14**, 1974, p. 43
11. PAVEN, H., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 1996, p. 636


Intrat în redacție: 22 VI 1995

GABRIELA MOCIOACĂ
OLIVIU POPA
ION DOCA
ION MIU

# Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu

## II. Studiul procesului de dizolvare-reacție

C.Z.: 631.893.134

*The paper presents the research on the factors of influence during the potassium chloride dissolution - reaction in calcium nitrate solution.*
*The experimental results led to the development of a process to produce potassium nitrate from the calcium nitrate got in the NPK complex fertilizers manufacturing plant, based on nitric attack.*

Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu este prezentată în literatura de specialitate ca procedeu aplicat industrial [1, 2].

Etapa cea mai importantă a acestui proces o constituie dizolvarea clorurii de potasiu în soluție de azotat de calciu.

Literatura de specialitate tratează, în special procesele de dizolvare a sărurilor în apă sau în soluții apoase ale sării, care se dizolvă, dar puține lucrări se axează pe dizolvarea solidelor care implică și un proces de dublu schimb [4, 5].

În această lucrare se studiază procesul de dizolvare - reacție a clorurii de potasiu în soluție de azotat de calciu - stabilindu-se condițiile în care se desfășoară.

**Structura procesului**

Fazele reactant ale acestui proces sunt: soluția de azotat de calciu și clorura de potasiu solidă. Masa de reacție, la un moment dat, este un sistem eterogen, format dintr-o fază lichidă continuă în care se află dispersate granulele de clorură de potasiu. În final, masa de reacție este formată dintr-o singură fază, cea lichidă, care conține ionii $K^+$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$ și $NO_3^-$.

Acest proces component de dizolvare a clorurii de potasiu poate fi redat prin ecuația caracteristică:

$$[Ca(NO_3)_2 + H_2O + A''_1]_l + [KCl + A''_2]_s \longrightarrow [K^+ + Ca^{2+} + Cl^- + NO_3^- + H_2O + A''_1 + A''_2]_l \quad (1)$$

și procesul elementar:

$$KCl_{[\ ]s} \longrightarrow KCl_{[\ ]l} \quad (2)$$

Prin urmare în acest sistem, nu are loc separarea fazei noi, ci trecerea KCl în faza lichidă, urmată de un schimb ionic în soluție având la bază reacție de dublu schimb:

$$2KCl + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2KNO_3 + CaCl_2 \quad (3)$$

Structura procesului este următoarea:

$$\longrightarrow D_{KCl} \longrightarrow T_{KCl[-]l} \longrightarrow \quad (4)$$

---

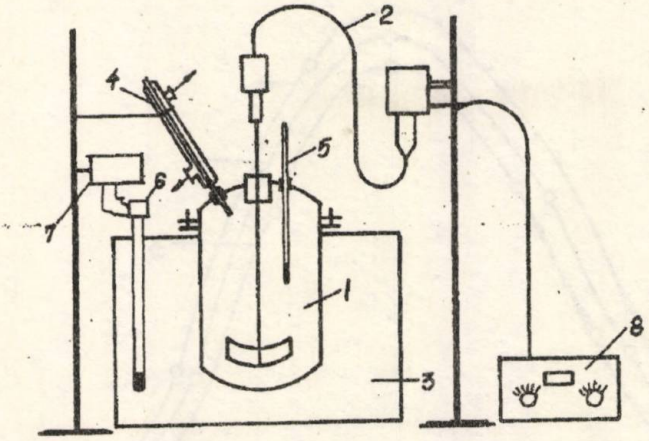
Nota I a apărut în Rev. Chim. (București), **46**, nr. 11, 1995, p. 994

Ing. GABRIELA MOCIOACĂ, ing. OLIVIU POPA, ing. ION DOCA și ing. ION MIU, Chimenerg S.A. Craiova

**Studiul factorilor de influenţă asupra procesului**

*Tehnica experimentală*

Pentru determinarea influenţei parametrilor cinetici asupra procesului de dizolvare-reacţie a clorurii de poatsiu în soluţie de azotat de calciu s-a utilizat instalaţia de laborator prezentată în figura 1.




*1* - Reactor;
*2* - Agitator cu ax flexibil;
*3* - Termostat;
*4* - Refrigerent;
*5* - Termometru;
*6* - Termometru de contact;
*7* - Releu;
*8* - Bloc electronic

Fig. 1. Schiţa instalaţiei de laborator

Experimentările s-au efectuat utilizând materii prime: clorura de poatsiu şi azotatul de calciu de puritate p.a. Parametrii variaţi în timpul procesului au fost: raportul molar $Ca(NO_3)_2$ / $(KCl)_2$ ($R$ = 0,7; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,25; 1,35), concentraţia soluţiei iniţiale de azotat de calciu exprimată prin numărul apei ($X^o_{H2O}$ = 4; 6; 8; 12; 14; 16; 22), temperatura ($T$ = 25, 40, 60°C), timpul de dizolvare - reacţie $\tau$ = 15; 30; 45; 60; 90 min).

Mărimea, care s-a menţinut constantă, a fost turaţia agitatorului (n = 150 rot/min). Ca măsură a evoluţiei procesului s-a considerat gradul de transformare a clorurii de potasiu în azotat de potasiu care s-a determinat cu relaţia:

$$\eta_{(K^+)_2} = \eta_{(KCl)_2} = 1 - \frac{X_{(K^+)}}{X_{(Cl^-)_2}} \qquad (5)$$

În baza cercetărilor echilibrului lichid-solid al sistemului cuaternar KCl-$Ca(NO_3)_2$ - $CaCl_2$-$KNO_3$ în apă [6] - gradele de transformare a clorurii de potasiu la temperatura de 25°C şi p = 1 atm au valori scăzute până la 0,3.

Din datele publicate în literatură [1, 2] precum şi a experimentelor proprii, s-a constatat că se poate realiza o deplasare spre dreapta a echilibrului reacţiei (3), implicit o creştere a gradului de transformare a KCl, prin scăderea temperaturii după perioada de dizolvare a clorurii de potasiu până la -1°C, temperatura favorabilă separării azotatului de potasiu din sistem datorită şi valorii minime a raportului dintre solubilităţile sărurilor perechi stabile - $KNO_3$ / $CaCl_2$ [7, 8].

Pornind de la aceste considerente, experimentările au fost conduse astfel: pentru fiecare experienţă s-au cântărit probe de clorură de potasiu p.a. şi de cristale de $Ca(NO_3)_2$*$4H_2O$ p.a. corespunzătoare diferitelor rapoarte molare $Ca(NO_3)_2$ / $(KCl)_2$ care s-au solvat în cantităţi diferite de apă. Dizolvarea clorurii de potasiu în soluţia de azotat de calciu s-a desfăşurat sub agitare constantă (150 rot/min). Soluţia obţinută a fost răcită până la -1°C în aceleaşi condiţii la fiecare experiment. Separarea cristalelor de azotat de potasiu s-a realizat prin filtrare la rece sub vid. Asupra fazei solide uscate s-au efectuat analize pentru determinarea ionilor de $K^+$ şi $Cl^-$ prin metoda flamfotometrică, respectiv metoda chimică VOLHARD.

**Rezultate şi discuţii**

Datele experimentale obţinute privind influenţa raportului molar şi a numărului apei asupra gradului de transformare sunt prezentate sub formă de diagrame în figurile 2 şi 3.

Analizând dependenţa $\eta_{(KCl)2}$, în funcţie de raportul molar $R$ la diferite valori ale numărului apei - se poate constata că randamentul de transformare creşte cu creşterea raportului molar şi a numărului apei atingând un maxim pentru $X^o_{H2O}$ = 16 şi $R$ = 1,1 după care scade cu creşterea lui $R$ şi $X^o_{H2O}$.

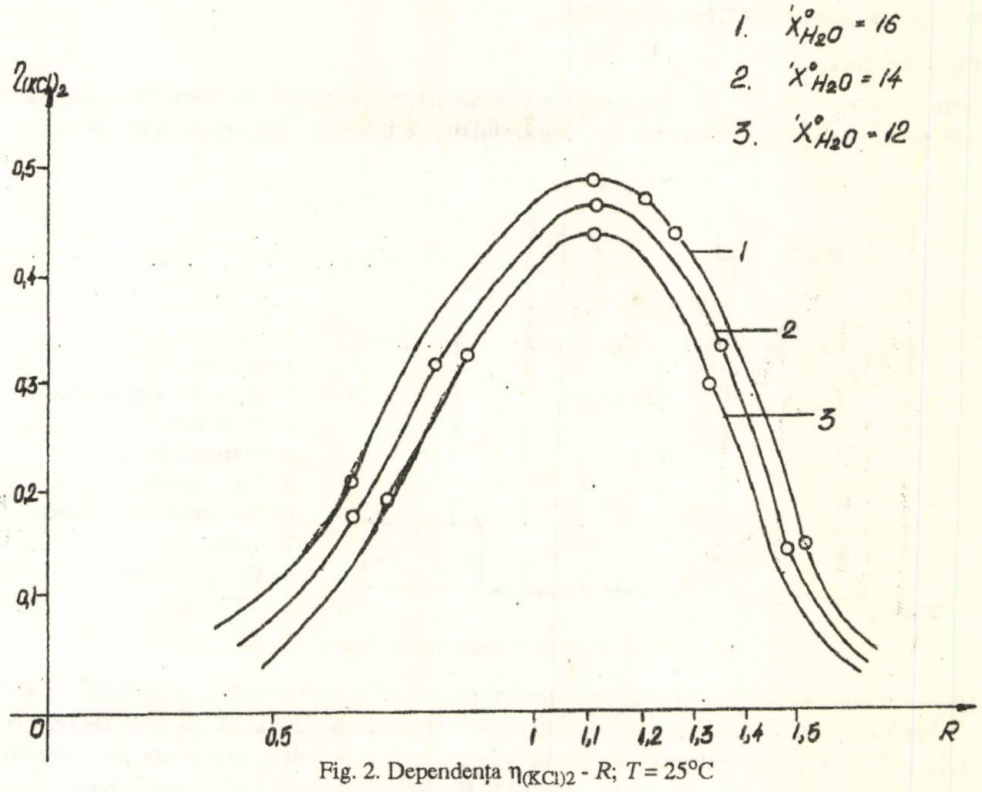



Fig. 2. Dependența $\eta_{(KCl)2}$ - $R$; $T = 25°C$

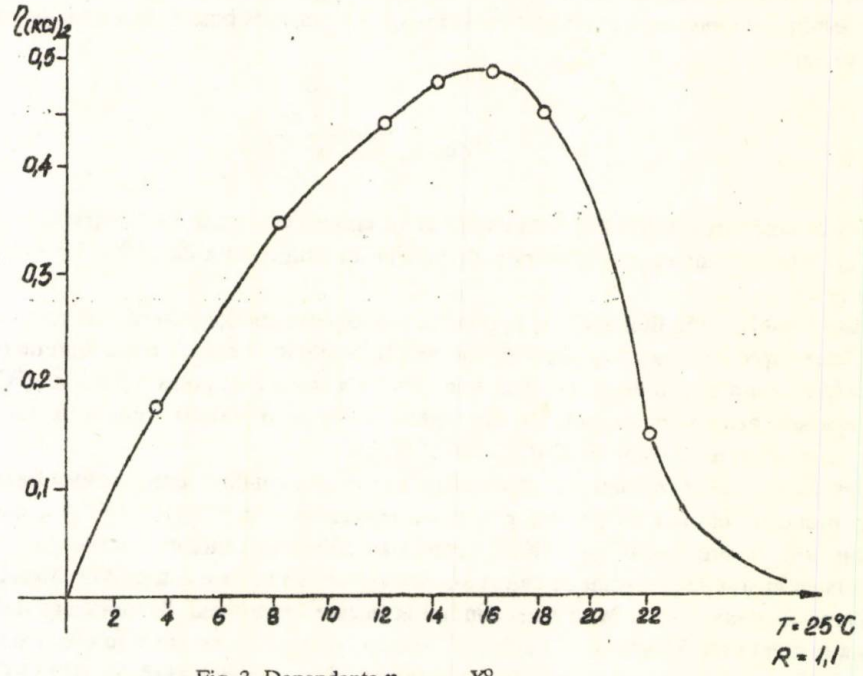



Fig. 3. Dependența $\eta_{(KCl)2}$ -$X^{\circ}_{H2O}$

Rezultatele de laborator privind influența parametrilor cinetici (temperatura, concentrația inițială a soluției de azotat de calciu) asupra vitezei procesului de dizolvare - reacție s-au prelucrat sub forma curbelor cinetice ilustrate în figurile 4-7.

Pentru a stabili influența temperaturii și a numărului apei asupra vitezei globale a procesului, s-a aplicat asupra diagramelor din figurile 4 și 5, metoda suprafețelor orizontale [2], și s-au reprezentat dependențele $\lg 1/\tau - 1/T$ și $1/\tau - X^{\circ}_{H2O}$ (fig. 7).

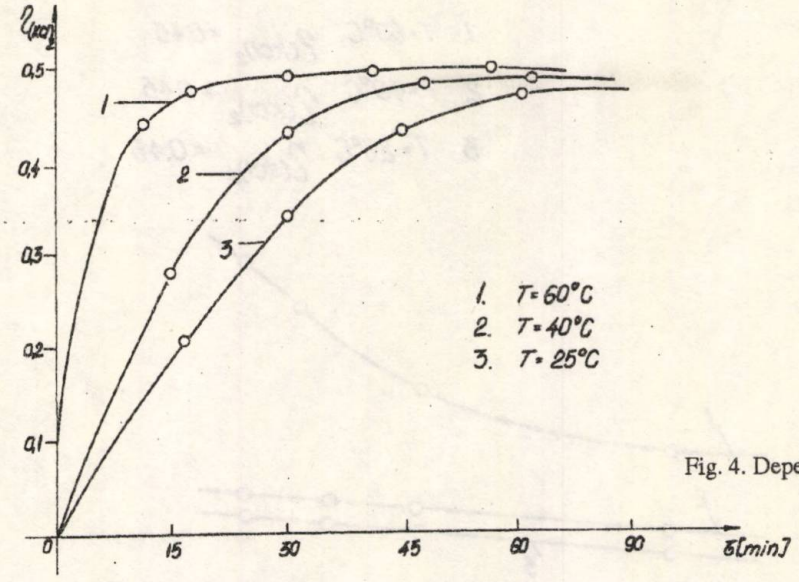



Fig. 4. Dependența $\eta_{(KCl)2}$ - $\tau$; $X^{o}_{H2O} = 14$

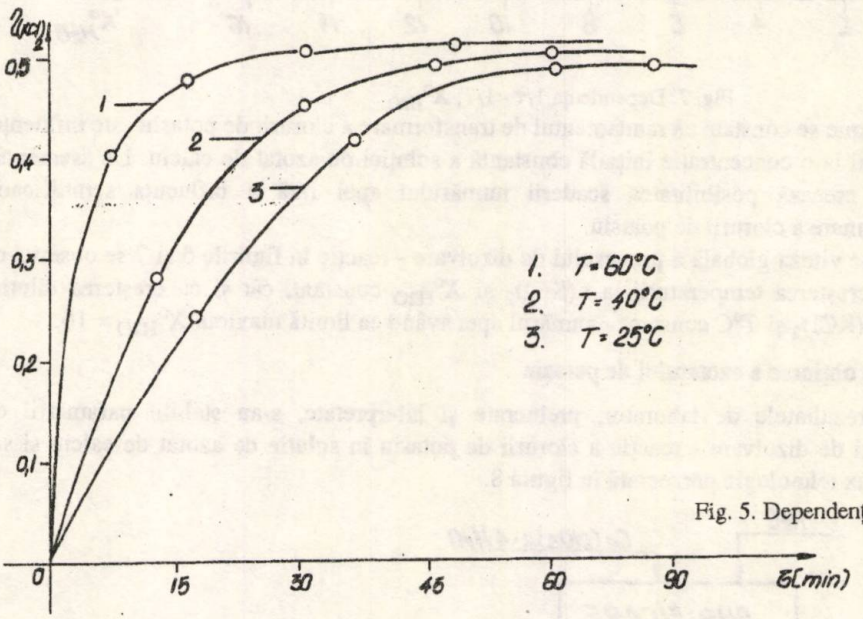



Fig. 5. Dependența $\eta_{(KCl)2}$ - $\tau$; $X^{o}_{H2O} = 14$

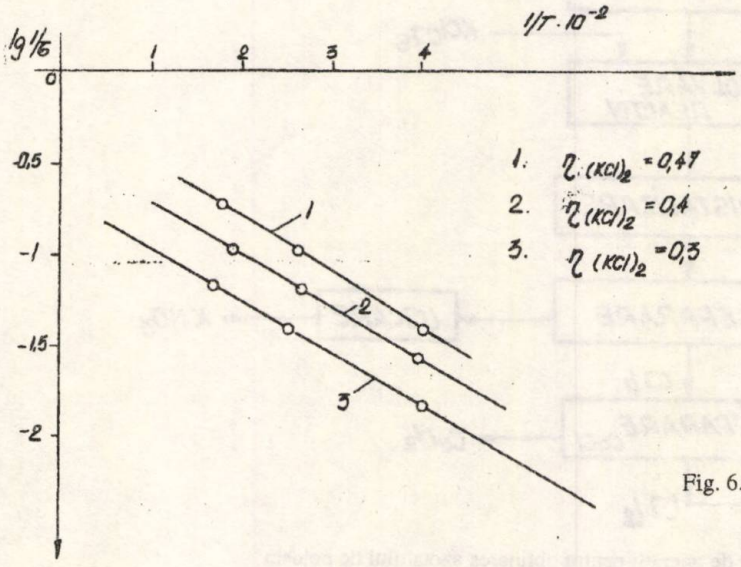



Fig. 6. Dependența lg $1/\tau$ - $1/T$; $X^{o}_{H2O} = 16$

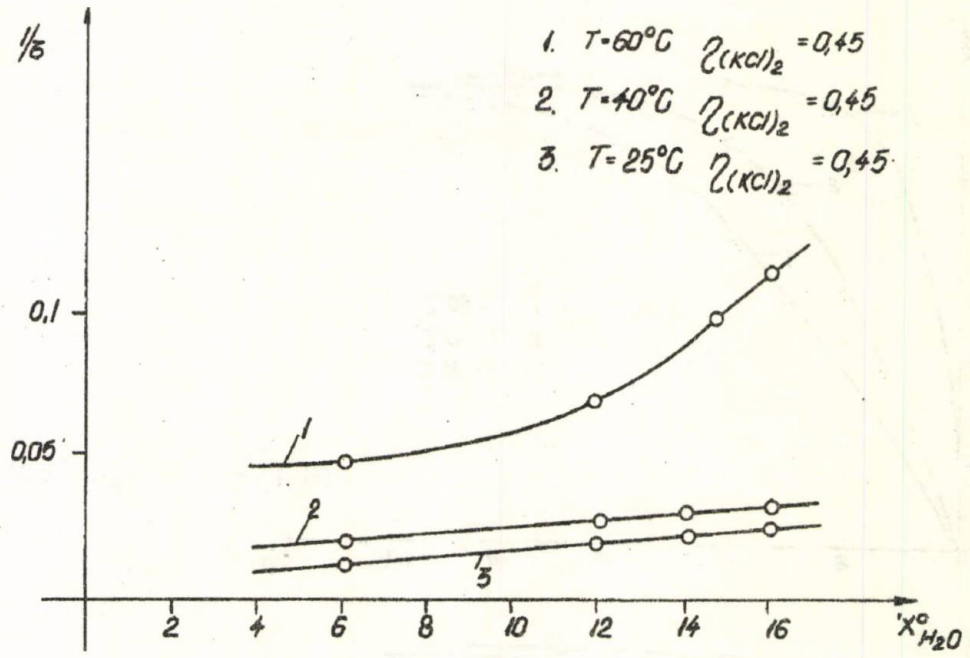



Fig. 7. Dependența $1/\tau$ - $1/T$; $X^{\circ}_{H2O}$

Din aceste diagrame se constată că randamentul de transformare a clorurii de potasiu este influențat de creșterea temperaturii la o concentrație inițială constantă a soluției de azotat de calciu. De asemenea, creșterea temperaturii creează posibilitatea scăderii numărului apei fără a influența semnificativ randamentul de transformare a clorurii de poatsiu.

În ceeace privește viteza globală a procesului de dizolvare - reacție în figurile 6 și 7 se observă că aceasta crește atât cu creșterea temperaturii la $n(KCl)_2$ și $X^{\circ}_{H2O}$ constant, cât și cu creșterea diluției azotatului de calciu la $n(KCl)_2$ și $T^{\circ}C$ constant - numărul apei având ca limită maximă $X^{\circ}_{H2O} = 16$.

**Varianta tehnologică de obținere a azotatului de potasiu**

Plecând de la rezultatele de laborator, prelucrate și interpretate, s-au stabilit parametrii de desfășurare a procesului de dizolvare - reacție a clorurii de potasiu în soluție de azotat de calciu și s-a elaborat o schemă de flux tehnologic prezentată în figura 8.

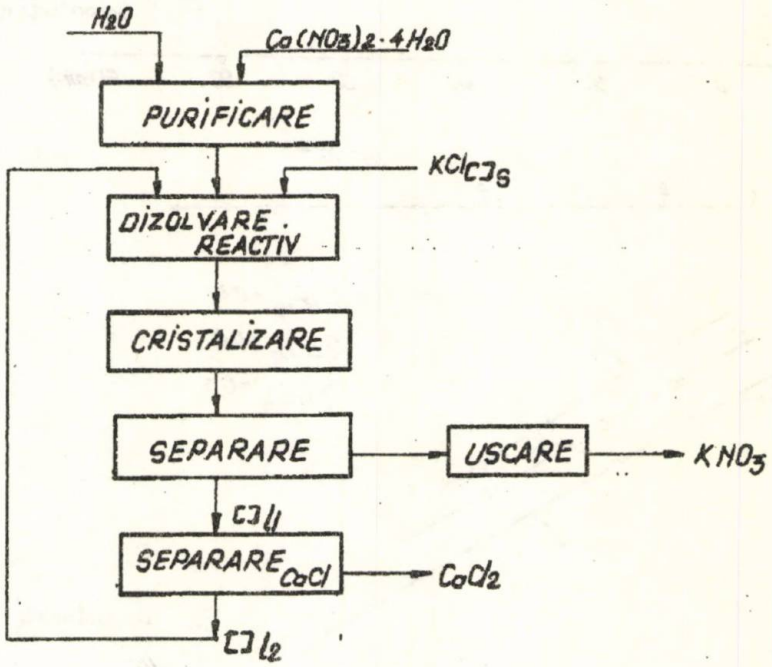



Fig. 8. Schema de operații pentru obținerea azotatului de potasiu

Conform schemei tehnologice, clorura de potasiu în fază solidă se introduce în soluția de azotat de calciu cu o concentrație inițială corespunzătoare lui $X^{o}_{H2O} = 16$ și raportul molar $Ca(NO_3)_2$ / $(KCL)_2$ R = 1,1. Operația de dizolvare-reacție se desfășoară sub agitare continuă, la temperatura de 25°C, timp de o oră. Masa de reacție este supusă operației de răcire - cristalizare, separându-se apoi, prin filtrare, cristalele de azotat de potasiu. Soluția mumă $[\ ]_{l1}$, rezultată, care conține KCl, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, după eliminarea clorurii de calciu, se recirculă în operația de dizolvare - reacție ca soluție mumă $[\ ]_{l2}$.

Pe baza acestei scheme, s-au efectuat experimentări în laborator și într-o instalație pilot, utilizând ca materii prime clorura de potasiu tehnică și azotat de calciu cristale sau topitura de la instalația de fabricare a îngrășămintelor complexe N-P-K, prin atac nitric.

Experimentările au confirmat elementele de fundamentare ale procesului.

**Concluzii**

În cadrul acestei lucrări s-a studiat influența unor factori asupra randamentului de transformare a clorurii de potasiu în azotat de potasiu, precum și influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului de dizolvare - reacție a clorurii de potasiu în soluție de azotat de calciu. De asemenea, s-au stabilit condițiile de desfășurare ale acestui proces: raportul molar *R*, concentrația inițială a soluției de $Ca(NO_3)_2$ exprimată prin numărul apei $X^{o}_{H2O}$, temperatură, timp de dizolvare - reacție.

Pornind de la aceste condiții, s-a elaborat un flux tehnologic care s-a experimentat cu rezultate bune atât în laborator, cât și într-o instalație pilot.

**Notații**

- *D, T* - procese elementare de dizolvare, trasfer;
- $n_{(KCl)_2}$ - grad de transformare a clorurii de potasiu;
- $X^{o}_{H2O}$ - numărul apei din sistemul inițial;
- $X_{(K+)}$ - fracție molară a $K^+$;
- $X_{(Cl-)}$ - fracție molară a $Cl^-$;
- [ ] - simbolul fazei;
- *l, s* - lichid, solid;
- *T* - temperatura;
- $\tau$ - timp;
- *R* - raport molar $Ca(NO_3)_2$ / $(KCl)_2$

**Bibliografie**


1. CALISTRU, C., LEONTE, C., HAGIU, C., SIMINICEANU, I. și POPA, O., Tehnologia îngrășămintelor minerale, II, Ed. Tehnică, București, 1984
2. GIACINTO, VERONIA, Brevet Italia 2.024.682 (cl. c. 01. d), 1969
3. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substantelor anorganice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
4. PETRESCU, S. și CALISTRU, C., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 8, 1985, p. 735
5. PETRESCU, S. și CALISTRU, C., Rev. Chim. (București), **39**, nr.9, 1988, p. 775
6. DOCA, I., MOCIOACĂ, G., POPA, O. și MIU, I., Conferința Națională de Chimie și Inginerie Chimică, București, octombrie 1993
7. HAMSKII, E. și TIKAEVA, V.J., Prikl. Himii, **47**, nr. 4, 1974, p. 724
8. FILIPESCU, L. și PINCOVSKI, E., Echilibrul solid - lichid - Aplicații în tehnologia sărurilor minerale, Ed. Tehnică, București, 1980


Intrat în redacție: 10 VIII 1994

CRISTINA NAȘCU
VALENTINA VOMIR

# Filme de sulfură de cupru.
## Obținere și proprietăți optice

C.Z.: 546.561.221

*The paper presents the results of research on the development of $Cu_xS$ films deposited on glass supports, by chemical deposition in baths (with triethanolamine as complexing agent for Cu (II) salts and thiourea as $S^{2-}$ ion donor), as well as their optical properties.*
*The stoichiometry of the $Cu_xS$ deposited films was established by chemical analysis, and confirmed by X-ray diffraction, corresponding to Cu S formula. The visible transmissions (10-97%) and NIR reflections (10-31%), as well as the layer thickness for the films got under various working conditions were determined. A decrease of the visible transmission, that is a NIR reflection increase respectively with the increase of the deposition time, temperature and of the thiourea quantity, which results in an increased thickness of the layer. The same thing happens also by depositing several Cu S layers or by thermal treatment in air, at 150°C.*

Filmele de $Cu_xS$ reprezintă o clasă interesantă de semiconductori, cu aplicații largi în realizarea celulelor solare, în conversia fototermică, în controlul solar, în producerea senzorilor fotoconductivi și a unor aparate optice.

Aceste filme pot fi obținute atât prin metode fizice (cel mai adesea evaporare termică în vid [1-8]), cât și prin metode chimice cum ar fi depunerea chimică din băi [9-21], pulverizarea soluțiilor pe suport încălzit [9, 22, 23], depunerea chimică din vapori.

Depunerea chimică din băi este o metodă simplă de realizarea a filmelor subțiri de $Cu_xS$, la presiune atmosferică fără un echipament special, la temperatură ambiantă sau puțin mai mare, la un preț de cost scăzut. Se folosesc în general săruri de Cu(II) sau Cu(I) și tiouree ca furnizor de ioni $S^{-2}$.

Prin depunere chimică în mediu alcalin din soluții apoase, conținând săruri de cupru bivalent și tiouree, se obțin filme de CuS [9]. În acest caz, ca rezultat al descompunerii hidrolitice a tioureei, se formează hidrogen sulfurat care, reacționând cu ionii de Cu(II), duce la formarea filmelor de CuS.

În cazul utilizării sărurilor de cupru monovalent se formează filme de compoziția $Cu_xS$, unde $1,75 < x < 2$. De exemplu, peliculele $Cu_xS$ pe suport de sticlă se obțin dintr-o baie cu compoziția: CuCl 0,5% cu adaos de 25-50 ml acid acetic glacial, $NH_4OH$ până la $pH = 10,5 - 12$ și tiouree 0,1 N, la temperatura de 45°C [10].

P.K. Nair și colaboratorii [12-17] au obținut filme de $Cu_xS$ cu proprietăți corespunzătoare pentru control solar din băi alcaline conținând o sare de Cu(II), trietanolamină (TEA) și tiouree.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele unor cercetări privind depunerea filemlor de $Cu_xS$ pe suport de sticlă în mediu alcalin, precum și proprietățile filmelor obținute, în vederea aplicării lor pentru control solar. Acoperirile de control solar se referă la filtre selective ale radiației solare utilizate pentru aplicații la geamurile clădirilor sau automobilelor, în climatele calde. În acest scop peliculele depuse pe sticlă trebuie să aibă o transmisie în domeniul vizibil (0,4-0,7 μm) > 10-15%, o transmisie în infraroșu apropiat (NIR) (0,7-2,5 μm) mică (<10%) și o reflexie în NIR > 25% pentru a preveni încălzirea interioarelor din cauza radiației solare.

Dr.chim. CRISTINA NAȘCU și ing. VALENTINA VOMIR, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca

## Partea experimentală

Pentru depunerea filmelor de sulfură de cupru s-au utilizat plăcuțe de sticlă (lame microscopice) de dimensiunea 76 x 26 x 1 mm produse de I.C.P.T.S., Ploiești.

În vederea determinării prin microcântărire a grosimii filmelor depuse, s-au folosit plăcuțe de 25x25x0,17 mm produse de Geromed Mediaș (a căror masă este corespunzătoare cântăririi la balanța microanalitică).

Pentru studierea influenței grosimii suportului asupra proprietăților optice ale filmelor de $Cu_xS$ s-au utilizat plăcuțe de sticlă de aceleași dimensiuni cu cele microscopice, însă tăiate din geam comercial cu grosimea de 3, 4, 6 mm. Pregătirea plăcuțelor în vederea depunerii s-a făcut prin spălare cu detergent și tratare cu $HNO_3$ 1:1, pe baie de apă timp de o oră, după care se spală abundent cu apă distilată.

Pentru obținerea peliculelor de sulfură de cupru s-au utilizat următoarele soluții: azotat de cupru $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 1 M,trietanolamină (TEA) $N(CH_2CH_2OH)_3$ 1 M, hidroxid de amoniu $NH_4OH$ 9 M, hidroxid de sodiu NaOH 1 M, tiouree $SC(NH_2)_2$ 1 M. Toate substanțele utilizate au fost de puritate p.a., pentru prepararea soluțiilor folosindu-se apa distilată.

Depunerea filmelor se face în pahare Berzelius de diferite capacități în funcție de numărul plăcuțelor de peliculizat. Menținerea temperaturii de lucru s-a realizat cu ajutorul unui ultratermostat U 10.

Spectrele de transmisie în vizibil au fost înregistrate cu un spectrofotometru SPECORD UV-VIS, iar spectrele de reflexie în IR apropiat au fost înregistrate cu un spectrofotometru Carl Zeiss Jena UR-20. Pentru determinarea gradului de reflexie s-a folosit ca etalon o oglindă de aluminiu cu grad de reflexie cunoscut, lucrându-se la un unghi de incidență a radiației de 20°.

Transmisia pentru o anumită lungime de undă s-a determinat cu un fotocolorimetru Ф э К-М (la $\lambda$ = 0,6 μm, filtru neutru) cu care s-a determinat și densitatea optică ($\lambda$ = 0,45 μm, filtru albastru).

Cuprul din pelicula de $Cu_xS$ s-a determinat prin titrare complexometrică cu EDTA în prezență de murexid, iar $S^{2-}$ iodometric în prezența amidonului.

Difractograma pulberii de $Cu_xS$ s-a înregistrat cu un difractometru DROM-1.

## Rezultate și discuții

Depunerea filemlor de $Cu_xS$ pe suport de sticlă s-a făcut din soluții conținând săruri de Cu(II), complexant (TEA), amoniac, hidroxid de sodiu, tiouree și, în unele cazuri, agenți superificiali activi.

Sărurile de Cu(II) sunt utilizate pentru a genera ioni de Cu(I) ca în depunerea chimică a filmelor de $CuInS_2$ [24], sau ioni de Cu(II) ca în depunerea filmelor de CuSe [25]. Aceste săruri se dizolvă în apă pentru a da acvaionul $/Cu(H_2O)_6/^{2+}$ și complexarea ulterioară se produce prin deplasarea succesivă a moleculelor de apă de către moleculele complexantului. De exemplu, în cazul amoniacului, speciile complexe $/Cu(NH_3)(H_2O)_3/^{2+}$ până la $/Cu(NH_3)_4\ (H_2O_2)/^{2+}$ sunt ușor de obținut depinzând de disponibilitatea $NH_3$. Când sunt prezenți diferiți agenți complexanți, este recunoscută existența mai multor ioni complecși ca $/Cu(TEA)_n/^{2+}$, $/Cu(NH_3)_m/^{2+}$ și $/Cu_4(TU)_6/^{4+}$ ce pot fi prezenți simultan, iar concentrația relativă a acestor specii se va modifica cu timpul după cum are loc depunerea [12]. De asemenea, poate fi posibilă punerea în libertate a $Cu^{2+}$, $Cu^+$ și Cu (conform ecuației $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$), echilibrul fiind deplasat într-o direcție sau alta în funcție de agentul complexant.

Până în prezent nu s-a stabilit care formă ionică complexă duce la formarea filmului de sulfură de cupru. Cert este însă că reacția cu tioureea este caracterizată de o perioadă de inducție a cărei durată depinde de condițiile de lucru. Apoi pe suport apar centrii de nucleație de $Cu_xS$ cu rol autocatalitic.

S-a utilizat o baie de depunere chimică de următoarea compoziție: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,05 M, TEA 0,2 M, $NH_4OH$ 0,9 M, NaOH 0,1 M, TU 0,06 M având aceiași componenți ca în băile indicate de Nair și colaboratorii [12, 13], lucrând la temperaturi diferite și timpi diferiți.

## Determinarea stoichiometriei filmelor de CuS

Întrucât în literatură se menționează că, la obținerea filmelor de $Cu_xS$ prin depunere chimică, $X$ variază între 1-2, în funcție de condițiile de depunere, s-a determinat stoichiometria filmelor obținute prin analiză chimică. În acest scop se determină chimic cuprul și sulful din filme de $Cu_xS$ cântărite în prealabil. Conform analizei, filmele depuse corespund formulei CuS. Pentru confirmare s-a înregistrat spectrul de difracție de raze X a pulberii de $Cu_xS$ obținută în aceleași condiții ca filmul (care fiind prea subțire n-a putut fi analizat prin difracție). Difractograma este prezentată în figura 1.

Maximele de difracție au o formă lărgită, ceea ce indică un grad scăzut de cristalinitate. Ele corespund structurii CuS-covelitei, ceea ce confirmă rezultatul analizei chimice și este în concordanță cu datele lui Nair [15].

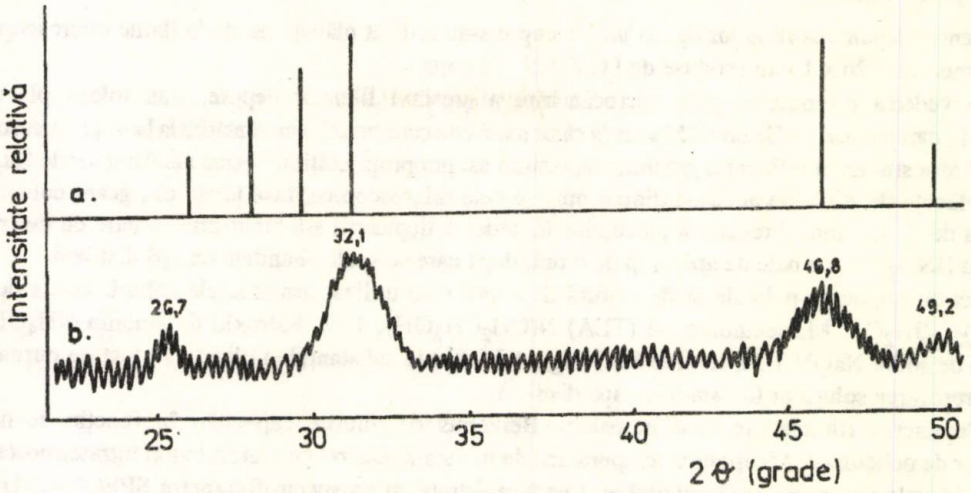



Fig. 1. Spectrul de difracție de raze X (radiația cu Kα) a pulberii de $Cu_xS$
(*a* - CuS pură; *b* - $Cu_xS$ obținută de autori)

**Influența condițiilor de depunere a filmelor de CuS asupra proprietăților optice**

*Influența timpului de depunere*

S-a lucrat la temperatura de 50°C. Plăcuțele au fost scoase din baia de depunere chimică la timpi diferiți. Se remarcă faptul că filmele obținute sunt uniforme, compacte și cu o bună aderență la suport (având culori diferite în funcție de condițiile de depunere). De pe o față a plăcuțelor se șterge filmul depus cu vată înmuiată în HCl : $HNO_3$ : $H_2O$ 1:1:2). Datele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE FILMELOR DE $Cu_xS$ OBȚINUTE DIN SOLUȚII CONȚINÂND $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,05 M; TEA 0,2 M; $NH_4OH$ 0,9 M; NaOH 0,1 M; TU 0,06M (TEMPERATURA 50°C, h - GROSIMEA FILMULUI)

| Proba | Timp de depunere, min. | $T$ (la $\lambda$ = 0,6 μm), % | $D_{opt}$ ($\lambda$ = 0,45), μm | $h$, μm | Aspectul filmului |
|---|---|---|---|---|---|
| 336/1 | 10 | 97 | 0,02 | 0,01 | peliculă subțire, gălbuie |
| 336/7 | 15 | 54,5 | 0,36 | 0,018 | peliculă gălbuie-maro |
| 336/2 | 20 | 42,2 | 0,56 | 0,028 | peliculă maro-gălbuie |
| 336/3 | 30 | 35 | 0,78 | 0,04 | peliculă maro-roșcat |
| 336/4 | 40 | 30,5 | 0,82 | 0,043 | peliculă maro |
| 336/5 | 50 | 25 | 0,95 | 0,048 | peliculă maro închis; începe să exfolieze |

Spectrele de transmisie în vizibil ale probelor menționate în tabelul 1 sunt indicate în figura 2. Radiația incidentă cade mai întâi pe suprafața sticlei, apoi ajunge la peliculă.

Din figura 2 se observă că, odată cu creșterea timpului de depunere, transmisia scade. Dacă se face referire la lungimea de undă $\lambda$ = 550 nm unde sensibilitatea ochiului omenesc este maximă [13] scăderea este de la circa 88% pentru proba 336/1 la 25% pentru proba 336/5. Probele prezintă un maxim la aproximativ 700 nm. Alura curbelor obținute, precum și zona maximului sunt asemănătoare cu cele prezentate de P.K. Nair și colaboratorii [12].

Spectrele de reflexie ale probelor sus-menționate sunt indicate în figura 3.

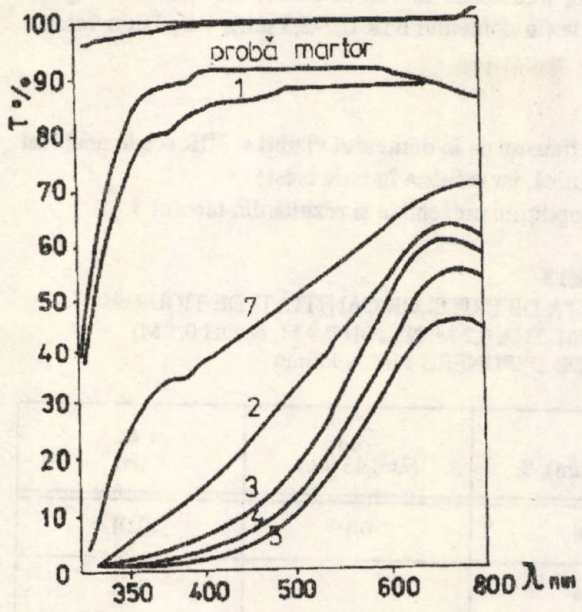



Fig. 2. Spectrele de transmisie în vizibil pentru filmele de $Cu_xS$
*1* - proba 336/1;
*2* - proba 336/2;
*3* - proba 336/3;
*4* - proba 336/4;
*5* - proba 336/5;
*7* - proba 336/7.

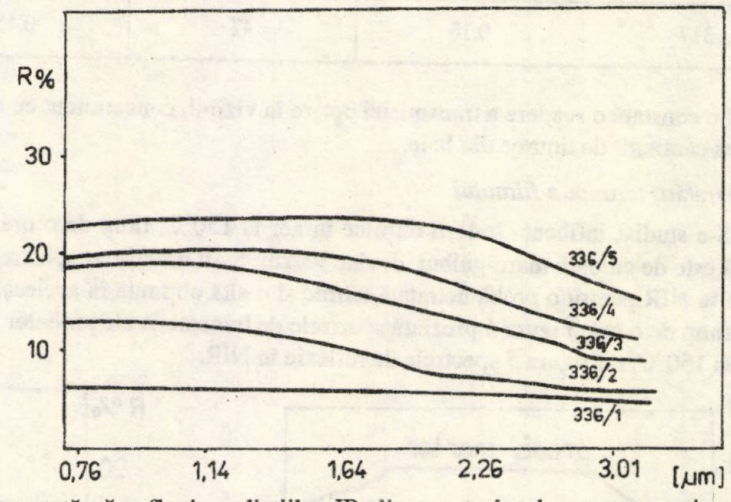



Fig. 3. Spectrele de reflexie în NIR pentru filmele de $Cu_xS$ (probele 336/1....336/5)

Examinând figura 3 se constată că reflexia radiațiilor IR din spectrul solar crește cu timpul de depunere a filmului, pentru proba 336/5, depășind 20%, comparabilă cu datele de literatură [13].

*Influența temperaturii*

S-a studiat influența temperaturii în intervalul 20-50°C din băi, având aceeași compoziție ca în cazul anterior. Tabelul 2 prezintă datele obținute.

**Tabelul 2**
INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA FILMELOR DE $Cu_xS$

| Proba | Temperatura, °C | Timp de depunere, h | $T$ (λ=0,6 μm),% | $R$ (λ=0,76-2 μm),% | $D_{opt}$ (λ=0,45 μm) | $h$, μm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 346 | 20 | 5 | 72,5 | | 0,21 | 0,01 |
| 342 | 22 | 3,25 | 48 | | 0,45 | 0,022 |
| 348 | 40 | 0,75 | 37 | | 0,65 | 0,032 |
| 349 | 40 | 1 | 26 | 20 | 0,89 | 0,045 |
| 326 | 50 | 0,75 | 29 | 19 | 0,83 | 0,042 |

Se constată că odată cu creşterea temperaturii, transmisia în vizibil scade, iar densitatea optică creşte. Pentru probele la care a fost determinată reflexia (în domeniul NIR 0,7-2,5 μm), s-a găsit o valoare în jur de 20%.

*Influenţa tioureei*

Conform studiilor lui Nair şi colaboratorii [12] transmisia în domeniul vizibil şi NIR scade odată cu cantitatea de tiouree adăugată în baia de depunere chimică, iar reflexia în NIR creşte.

Influenţa tioureei a fost cercetată de autori în condiţiile prezentate şi rezultă din tabelul 3.

**Tabelul 3**

DEPUNEREA FILMELOR DE $Cu_xS$ ÎN PREZENŢA DIFERITELOR CANTITĂŢI DE TIOUREE (BAIA DE DEPUNERE: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,05M, TEA 0,2 M; $NH_4OH$ 0,9 M; NaOH 0,1 M). TEMPERATURA 25°C, TIMP DE DEPUNERE 2 h LA 15 min

| Proba | TU M | $T$ (λ=0,6 μm), % | $D_{opt}$ (λ=0,45 μm) | $h$, μm |
|---|---|---|---|---|
| 315 | 0,06 | 86 | 0,1 | 0,01 |
| 316 | 0,12 | 65 | | 0,02 |
| 317 | 0,18 | 47 | 0,45 | 0,03 |

Se constată o scădere a transmisiei optice în vizibil, concomitent cu o creştere a reflexiei în NIR, la creşterea cantităţii de tiouree din baie.

*Efectul tratării termice a filmului*

S-a studiat influenţa tratării termice în aer la 150°C, timp de o oră. Filmul, care după depunerea chimică este de culoare maro-gălbui, devine verzui. S-au înregistrat spectrele de transmisie în vizibil şi de reflexie în NIR pentru o probă netratată termic şi o alta obţinută în aceleaşi condiţii, însă tratată termic la 150°C timp de o oră. Figura 4 prezintă spectrele de transmisie ale probelor 342/1 netratată termic şi 342/2 tratată la 150°C, iar figura 5 spectrele de reflexie în NIR.

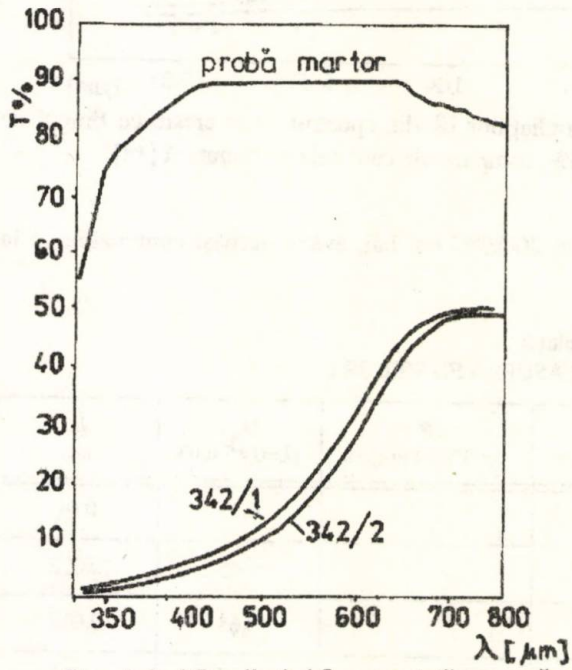



Fig. 4. Spectrele de transmisie în vizibil ale filmelor de $Cu_xS$ tratate termic la 150°C şi netratate (342/1 - tratată, 342/2 - netratată)

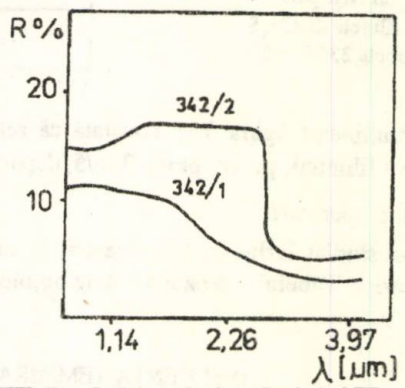



Fig. 5. Spectrele de reflexie în NIR ale probelor 342/1 şi 342/2

Examinând figurile 4 şi 5 se constată o uşoară scădere a transmisiei în vizibil şi o creştere a gradului de reflexie în NIR, pentru probele tratate, comparativ cu cele netratate, în concordanţă cu datele de literatură [12-14]. Acest lucru este foarte important în cazul utilizării filmelor de $Cu_xS$ pentru controlul solar, când este necesară o reflexie cât mai bună în NIR.

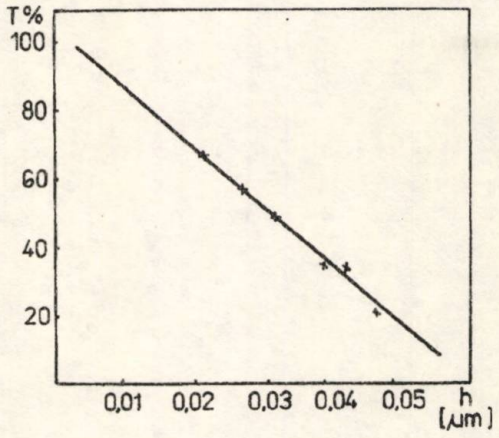



Fig. 6. Variația transmisiei (la $\lambda = 0,6$ μm) în funcție de grosimea filmelor de $Cu_xS$

**Dependența proprietăților optice de grosimea stratului depus**

Considerând datele referitoare la influența condițiilor de depunere a filmului (tabelele 1, 2 și 3), se constată că transmisia în vizibil scade (fig. 2) în timp ce reflexia în NIR crește (fig. 3) odată cu creșterea grosimii stratului depus.

Reprezentând grafic transmisia (la $\lambda$=0,6 μn) în funcție de grosimea stratului depus se obține o dreaptă (fig. 6).

**Depunerea succesivă a straturilor de sulfură de cupru**

Pentru obținerea unei grosimi mai mari a filmelor depuse s-a procedat la depunerea succesivă a mai multor straturi de $Cu_xS$. Condițiile de lucru și datele obținute privind caracteristicile filmului depus sunt indicate în tabelul 4.

**Tabelul 4**

DEPUNEREA SUCCESIVĂ A STRATURILOR DE $Cu_xS$
(BAIA DE PELICULIZARE: $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ 0,05 M; TEA 0,2 M;
$NH_4OH$ 0,9 M; NaOH 0,1 M; TU 0,06 M.
TEMPERATURA - 45°C; 1 STRAT - 20 min. TIMP DE DEPUNERE

| Nr. probei | Nr. straturilor depuse | $T$ ($\lambda$=0,6 μm) % | $R$ ($\lambda$=0,76-2 μm) % | $D_{opt}$ ($\lambda$=0,45 μm) | $h$, μm | Culoarea transmisiei/reflexie |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 350/1 | 1 | 43,7 | | 0,49 | 0,025 | galben/auriu |
| 350/2 | 2 | 30,5 | | 0,78 | 0,040 | galben/auriu-albăstrui |
| 350/3 | 3 | 20,3 | 31 | 1,2 | 0,061 | galben/auriu- mov |

Odată cu numărul straturilor depuse transmisia în vizibil scade, în timp ce reflexia în NIR crește, concomitent cu creșterea grosimii.

În cazul probei 350/3, când pe plăcuța de sticlă au fost depuse trei straturi succesive de $Cu_xS$ (a câte 20 min fiecare strat), deși valorile obținute pentru transmisie și reflexie sunt corespunzătoare pentru control solar, pelicula nu mai prezintă aderență și începe să se exfolieze de pe suport.

**Influența grosimii suporturilor asupra proprietăților optice ale filmelor de $Cu_xS$ depuse**

În afară de plăcuțele microscopice de 1 mm grosime s-au luat în studiu plăci de geam comercial de 3,4 și 6 mm grosime, precum și geam float-cristal de 2,5 mm grosime produs de Institutul Național de Sticlă (filiala Ploiești).

Transmisia în vizibil a plăcuțelelor de sticlă de diferite grosimi este prezentată în figura 7 (se observă că variază în limite foarte mici).

Reflexia în NIR, variază între 7% pentru sticla de 1 mm grosime și 9% pentru sticla de 6 mm grosime.

Pentru a studia efectul grosimii substratului asupra proprietăților optice ale peliculelor de $Cu_xS$ s-au peliculizat în același pahar, la aceeași temperatură și timp de depunere plăcuțe de sticlă de 3, 4 și 6 mm grosime și geam float de 2,5 mm grosime. Datele sunt prezentate în tabelul 5. Se constată că transmisia, reflexia și densitatea optică sunt practic constante, deci ele nu depind de grosimea suportului.

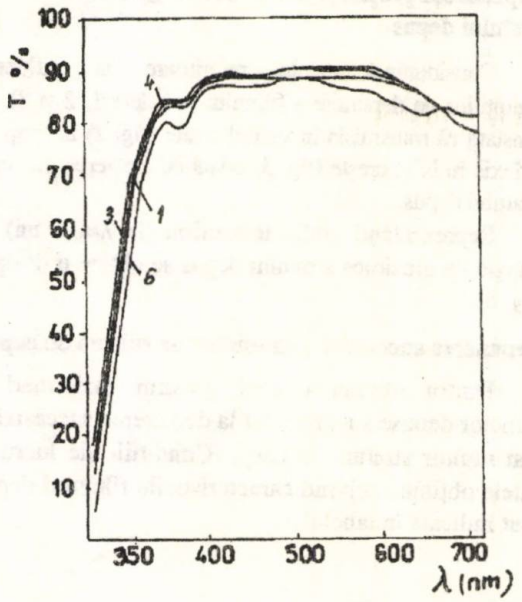



Fig. 7. Spectrele de transmisie în vizibil ale plăcuțelor de sticlă de diferite grosimi : *1* - 1 mm; *3* - 3 mm; *4* - 4 mm; *6* - 6 mm.

**Tabelul 5**

INFLUENȚA GROSIMII SUPORTULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE FILMELOR DE $Cu_xS$ (BAIA DE DEPUNERE: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,05 M; TEA 0,2 M; $NH_4OH$ 0,9 M; NaOH 0,1 M; TU 0,06 M. TEMPERATURA 42°C, TIMP DEDEPUNERE 30 min, h = 0,022 μm)

| Proba | Grosimea suportului | $T$ (λ=0,6 μm) % | $R_{max}$ (λ=0,76-2 μm) % | $D_{opt}$ (λ=0,45 μm) |
|---|---|---|---|---|
| 351 | 3 | 48 | 10 | 0,43 |
| 352 | 4 | 48 | 9,5 | 0,43 |
| 353 | 6 | 49 | 10,2 | 0,42 |
| 354 | 2,5 (float) | 49 | 10,2 | 0,42 |

## Concluzii

Studiul obținerii și proprietăților optice ale filmelor de $Cu_xS$, indică următoarele:

1. Stoichiometria filmelor de $Cu_xS$ obținute din săruri de Cu(II) și tiouree în mediu alcalin, utilizând trietanolamina ca agent complexant, este corespunzătoare formulei CuS, conform analizei chimice efectuate și datelor de difracție cu raze X.

2. Transmisia în vizibil pentru filmele depuse variază între 10-97%, constatându-se o scădere a acesteia la creșterea timpului de depunere, a temperaturii, a cantității de tiouree din baia de depunere și a grosimii stratului depus.

3. Reflexia în NIR, variază între 10-31%, crescând odată cu creșterea parametrilor menționați.

4. Grosimile de strat se situează între 0,01-0,06 μm.

5. Prin tratament termic la 150°C în aer timp de o oră, transmisia în vizibil suferă o ușoară scădere, iar reflexia în NIR crește.

6. Același fenomen are loc și la depunerea a două sau trei straturi de $Cu_xS$. La straturi mai groase are loc un proces de exfoliere a peliculei.

7. Grosimea suporturilor (3, 4 și 6 mm) pe care s-au depus filmele nu influențează asupra proprietăților optice.

8. Filmele de $Cu_xS$ depuse pe sticlă prezintă conductibilitate electrică, având o rezistență electrică de 30-500 Ω/□ în funcție de grosimea stratului depus.

**Bibliografie**

1. HERRICK, C.S., Brevet SUA 3, 148, 083, 8 sept. 1964
2. KRYZHANOVSKI, B.P. și KUZNETSOV, A. Ya., Pribori i Tekhn. Experim., **10**, nr. 2, 1965, p. 167; cf: C.A. 63, 1965, 3738 e
3. SELLE, D. și MAEGE, J., Phys. Status Solidi, **30**, nr. 2, 1968, p. K 153
4. KRYZHANOVSKI, B.P., KASHTANOV, A.N. și KRUGLOV, B.M., Opt. Mekh. Prom., **35**, nr. 1, p. 61; cf. C.A. 69, 1968, p. 13793 k
5. RAMOIN, M.SORBIER, J.P. BRETZNER, J.F. și MARTINUZZI, S., C.R. Acad. Sci., Paris, ser. AB, **268 B**, nr. 16, 1969, p. 1097
6. COSTEL, E. și VEDEL, J., Analysis, **3**, nr. 9, 1975, p. 487
7. NIMURA, H., ATODA, A. și NAKAU, T., Jpn. J. Appl. Phys., **16**, nr. 3, 1977, p. 403; cf. CA 86, 1977, 149247 u
8. SHIRLAND, F.A., Brevet SUA 4, 120, 705, 1978
9. UGAI, Ya. A., SEMENOV, V.N. și AVERBAH, E.M., Zhur. Neorg. Khim., **26**, nr. 1, 1981, p. 271
10. JAYACHANDRAN, M., CHOOKALINGAN M.J., NARAGRAJA, R.L., RADHKRISHANA, I. și RANGARAJAN, Bull. Electrochem. **2**, nr. 3, 1986, p. 303; cf. Ref. Zhur. Khim., 1987, 3 B 3413
11. KITAEV, G.A., PLOSKIKH, V.A., MINKOV, V.A., KURBAKOV, V.G., CHERNYSHEVA, E.I., ZLATKOVSKAYA, T.N. și BRUNOV, V.T., Brevet Franta 2, 248, 153, 1975
12. NAIR, M.T.S. și NAIR, P.K., Semicond. Sci. Technol., **4**, 1989, p. 191
13. NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., FERNANDEZ, A. și OCAMPO, M., J. Phys D.; Appl. Phys., **22**, 1989, p. 829
14. NAIR, M.T.S., ALCVAREZ-GARCIA, G., ESTRADA-GASCA, C.A. și NAIR, P.K., J. Electrochem. Soc. 140, nr. 1, 1993, p. 212
15. NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., PATHIRANA, H.M.K.K., ZINGARO, R.A. și MEYERS, E.A., J. Electrochem. Soc., 140, nr. 3, 1993, p. 754
16. NAIR, M.T.S. și NAIR P.K., J. Phys. D; Appl. Phys., **24**, nr. 3, 1991, p. 450
17. NAIR, P.K., GARCIA, V.M., FERNANDEZ, A.M., RUIZ, H.S. și NAIR, M.T.S., J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, nr. 3, 1991, p. 441
18. PRAMANIK, P., AKHTER, M.A. și BASU, P.K., J. Mater. Sci., Lett. **6**, nr. 11, 1987, p. 1277
19. BHATTACHARYA, R.N. și PRAMANIK, P., Bull. Mater. Sci., **4**, 1981, p. 403
20. YAMAMOTO, T., TANAKA, K., KUBOTA, E. și OSAKADA, K., Chem. Mater. **5**, nr. 9, 1993, p. 1352
21. GADAVE, K. M. și LOKHANDE, C.D., Thin Solid Films, **229**, nr. 1, 1993, p. 1
22. BURSUC, I., ZET, Gh., GHERGHEL, M., ROȘCA, I., GHERASIMESCU, E. și MIHAI, I., Bull. Inst. Polit. Iași, XXIX (XXXIII), nr. 1-4, 1983, p. 79
23. SORIANO, L., LEON, M. și ARJONA, F., Sol. Energy Mater., **12**, nr. 2, 1985, p. 149
24. NAIR, P.K., NAIR, M.T.S. și CAMPOS, J., Proc. SPIE, 823, 1987, p. 256
25. MONDAL, A. și PRAMANIK, P., J. Solid State Chem., **47**, 1983, p. 81

Intrat în redacție: 15 V 1995

ALEXANDRU DOBROVICESCU

# Analiza instalației de lichefiere prin destindere adiabată în detentor și laminare

C.Z.: 621.592

*This work analyses the real operating conditions and the design of a Claude cryogenic liquefaction system. The exergetic analysis points out the influence of the fraction of gas expanded in the expander and the influence of the compression pressure upon the performance of the system. The study accounts for the type heat exchangers surface.*

Caracteristica importantă a acestor instalații este faptul că pot lichefia gaze având coeficientul Joule-Thomson negativ la temperatura mediului ambiant. Prin destindere în detentorul instalației, gazul este adus într-o stare din interiorul curbei de inversiune astfel încât prin laminare temperatura să scadă.

**Schema instalației**

Pentru studiul instalațiilor de lichefiere în două trepte, funcționând prin destindere adiabată și laminare, se va analiza în detaliu schema Claude, ca fiind cea mai complexă, construită cu trei schimbătoare de căldură recuperatoare având detentorul montat la un nivel de temperatură situat între temperatura mediului ambiant $T_a$ și cea de lichefiere $T_o$.

În figura 1 sunt prezentate schema de princpiu și procesele de lucru în diagrama *T-s* ale acestei instalații.

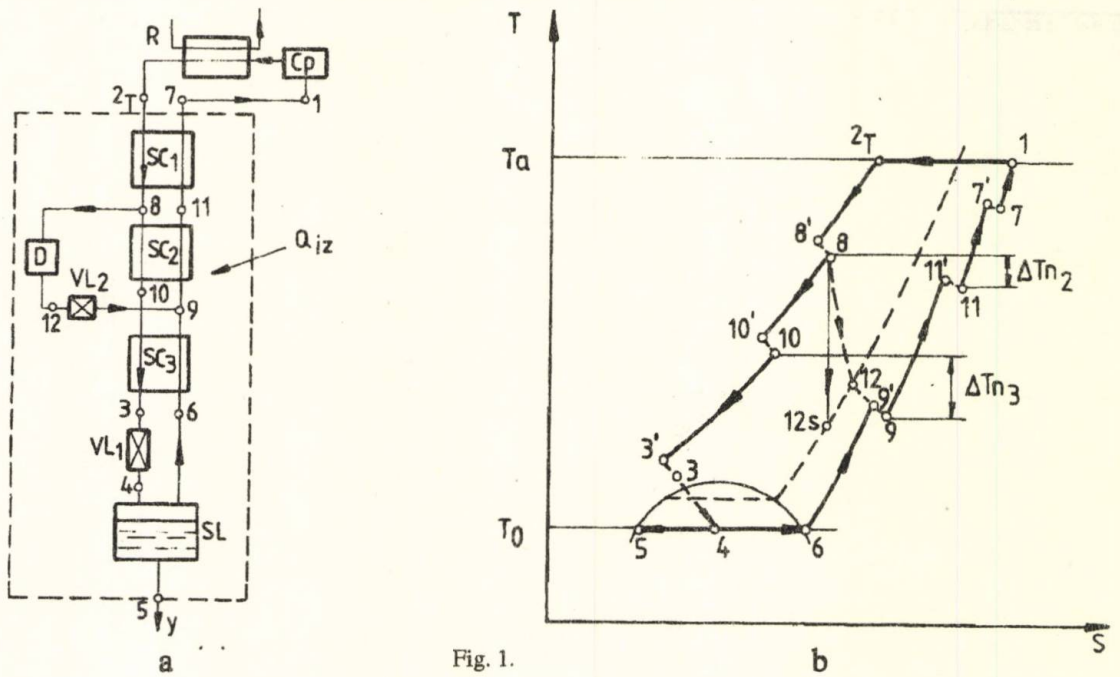



Fig. 1.

Prof.dr.ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Mecanică

Pentru 1 kg/s de gaz comprimat, analiza ciclului de funcționare a instalației de lichefiere se face în următoarele ipoteze particulare:

- presiunea curentului secundar de gaz (presiunea de condensare) este cu puțin superioară presiunii mediului ambiant pentru ca gazul lichefiat să fie colectat la presiunea atmosferică;
- din curentul primar la ieșirea din primul schimbător recuperator, o fracțiune $F$ de gaz este dirijată în detentorul $D$ unde se destinde adiabatic producând lucru mecanic și răcindu-se (procesul 8-12); cantitatea rămasă (1-$F$) kg de gaz este racită în schimbătoarele recuperatoare $SC_2$ și $SC_3$ și în continuare laminată în ventilul $VL_1$; pentru a evita intrarea în zona vaporilor saturați umezi, destinderea în detentor se realizează până la presiunea intermediară $p_{12}$ și este urmată de o laminare în vetilul $VL_2$ până la presiunea $p_9$ de intrare a gazului din curentul secundar în schimbătorul $SC_2$;
- după laminare, fracțiunea $y$ de gaz lichefiat separată în separatorul de lichid $SL$, iese din instalație cu starea 5.

Din ecuația de bilanț energetic aplicată unei cantități de 1 kg de gaz comprimat care pătrunde în conturul (a) (fig. 1) se obține:

$$h_{2_T} + Q_{iz} = (1-y)\, h_7 + y h_5 + L \tag{1}$$

și în continuare

$$y = \frac{\Delta h_{T_1} + L_D - (\Delta h_n + Q_{iz})}{\Delta h_1 - \Delta h_n} \tag{2}$$

Rezultă că fracțiunea de gaz $y$ lichefiată dintr-un kilogram de gaz comprimat în compresor este proporțională cu suma dintre efectul izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant și lucrul mecanic tehnic produs de detentor din care se scad pierderile prin nerecuperare și izolare incompletă și invers proporțională cu cantitatea de căldură ce ar trebui extrasă din gaz într-un proces de răcire până la lichefiere minus pierderea prin nerecuperarea în schimbător.

**Bilanțul exergetic al instalației**

Studiul ireversibilității proceselor termodinamice de lucru ale instalației se bazează pe ecuația de bilanț exergetic aplicată unei cantități de 1 kg de gaz comprimat care pătrunde în conturul (a) (fig. 1, a).

Se apelează la ecuația de bilanț [1]:

$$\sum E_i = \sum E_e + \sum \Pi_i \tag{3}$$

care în condițiile instalației de lichefiere studiate devine:

$$e_{2_T} = E_5 + E_7 + L_D - E_{Q_{iz}} + \Sigma \Pi_i \tag{4}$$

Se observă că:

$$e_{2_T} = h_{2_T} - h_1 - T_a (s_{2_T} - s_1) = |l_{T_a}|$$

reprezintă lucrul mecanic izotermic de comprimare a gazului la temperatura mediului ambiant;

$$E_5 = y e_5 = y(h_5 - h_1 - T_a(s_5 - s_1)) = y|e_{q_o}| = |E_{Q_o}| = |L_{min}|$$

are semnificația valorii absolute a exergiei căldurii $Q_o$ preluate de $y$ kg/s de gaz lichefiat într-un proces izobar de vaporizare încălzire la presiune constantă din starea de lichid saturat (5) în starea de echilibru termomecanic cu mediul ambiant;

$$E_7 = (1-y)\, e_7 = (1-y)\,(h_7 - h_1 - T_a\ (s_7 - s_1)) = |E_{Q_n}| = \Pi_{Q_n}$$

reprezintă pierderea exergiei asociate căldurii nerecuperate în schimbătorul $SC_1$;

$$\Sigma\Pi_i = \pi_{\Delta p_{p1}} + \Pi_{\Delta p_{p2}} + \Pi_{\Delta p_{p3}} + \Pi_{\Delta p_{s1}} + \Pi_{\Delta p_{s2}} + \Pi_{\Delta p_{s3}} + \Pi_{\Delta T_1} + \Pi_{\Delta T_2} + \Pi_{\Delta T_3} + \Pi_1 + \Pi_{i_D} + \Pi_{li}$$

reprezintă pierderile datorate ireversibilității interne a proceselor de lucru desfășurate în interiorul conturului (a) (fig. 1), și anume: - laminare corespunzătoare pierderilor de presiune din curentul primar ($\Pi_{\Delta pp}$) și secundar ($\Pi_{\Delta ps}$), transfer de căldură la diferența variabilă de temperatură în schimbătoarele de căldură recuperatoare ($\Pi_{\Delta T}$), laminarea în ventilele de reglaj ale instalației ($\Pi_1$,$\Pi_{li}$) și pierderea de exergie datorată ireversibilității proceselor din detentor ($\Pi_D$);

$$-E_{Q_{iz}} = \left|E_{Q_{iz1}}\right| + \left|E_{Q_{iz2}}\right| + E_{Q_{iz3}} = \Pi_{Q_{iz1}} + \Pi_{Q_{iz2}} + \Pi_{Q_{iz3}}$$

- este exergia pierdută datorită izolării imperfecte a instalației.

După înlocuiri, ecuatia de bilanț exergetic (4) devine:

$$\left|{}^1T_a\right| = \left|E_{Q_o}\right| + \Pi_{Q_{n1}} + L_D + \Pi_{Q_{iz1}} + \Pi_{Q_{iz2}} + \Pi_{Q_{iz3}} + \pi_{\Delta p_{p1}} + \Pi_{\Delta p_{p2}} + \Pi_{\Delta p_{p3}} + \Pi_{\Delta ps_3} + \Pi_{\Delta p_{s1}} + \Pi_{\Delta p_{s2}} + \Pi_{\Delta T1} + \Pi_{\Delta T_2} + \Pi_{\Delta T_3} + \Pi_{i_1} + \Pi_{i_D} + \Pi_{i_{li}} \quad (5)$$

Ținând seama și de pierderile care revin procesului de comprimare și considerând că o parte din lucrul mecanic produs prin destinderea gazului în detentor este utilizată în ciclu, se obține în final:

$$|L| = \left|E_{Q_o}\right| + \Pi_{Q_{n1}} + \Pi_{Q_{iz1}} + \Pi_{Q_{iz2}} + \Pi_{Q_{iz3}} + \pi_{\Delta p_{p1}} + \Pi_{\Delta p_{p2}} + \Pi_{\Delta p_{p3}} + \Pi_{\Delta p_{s1}} + \Pi_{\Delta p_{s2}} + \Pi_{\Delta p_{s3}} + \Pi_{\Delta T_1} + \Pi_{\Delta T_2} + \Pi_{\Delta T_3} + \Pi_{i_1} + \Pi_{i_D} + \Pi_{i_{li}} + \pi_K + \Pi_D = |L_{min}| + \sum_{j=1}^{18} \Pi_j \quad (6)$$

în care $|L| = |1_K| - \eta_m L_D$, reprezintă lucrul mecanic consumat în ciclul de refrigerare, iar $\Pi_D = (1-\eta_m)L_D$, partea de lucru mecanic produs de detentor care se pierde.

**Coeficienții de performanță ai ciclului instalației de lichefiere**

Performanțele instalației de lichefiere în două trepte funcționând prin destindere adiabatică și laminare pot fi descrise de următorii parametri:

- fracțiunea de gaz lichefiat *y*

$$y = \frac{\left|{}^1T_a\right| - \pi_{q_n} - L_D - \Sigma\Pi_{Q_{iz}} - \Sigma\Pi_i}{\left|{}^1min\right| - \pi_{q_n}} \quad (7)$$

ceea ce arată că în cazul unei instalații în care nu se recuperează lucrul mecanic produs de detentor fracțiunea de gaz lichefiat y se majorează la creșterea exergiei gazului în compresor și la reducerea lucrului mecanic minim necesar lichefierii.

Reducerea pierderilor datorate ireversibilității interne a procesoarelor de lucru, micșorarea lucrului mecanic produs de detentor și perfecționarea izolației, duc la creșterea fracțiunii de gaz lichefiat.

- eficiența frigorifică:

$$\varepsilon = \frac{Q_o}{|L|} = \frac{y(h_1 - h_5)}{|L|} \quad (8)$$

- randamentul exergetic al ciclului:

$$\eta_E = \frac{|L_{min}|}{|L|} = 1 - \sum_{j=1}^{18} \Pi_j \quad (9)$$

- consumul specific de energie:

$$K = \frac{|L|}{y} = \frac{e_5 - e_1}{1 - \sum_{j=1} \Pi_j} \qquad (10)$$

**Optimizarea proceselor ireversibile de lucru**

Se consideră că instalația de lichefiere în două trepte funcționând prin destindere adiabată și laminare este echipată cu schimbătoare de căldură recuperatoare de tip serpentină [2], având caracteristicile constructive prezentate în figura 2.

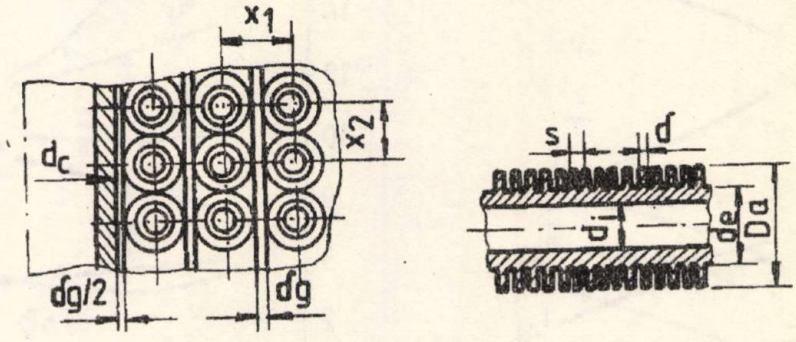



Fig. 2.

Pierderile datorate ireversibilității laminării și transferului de căldură la diferența finită variabilă de temperatură, la trecerea gazului prin schimbătoarele recuperatoare, se vor determina în funcție de caracteristicile funcționale și constructive ale acestora [3].

Analiza a fost realizată în următoarele condiții de lucru: agent de lichefiere - aer, căldură pătrunsă din mediul ambiant datorită izolării imcomplete și preluată de curentul secundar $q_{iz1} = q_{iz2} = q_{iz3} = 2$ kJ/kg, randamentul izotermic al compresorului $\eta_T = 0,6$, coeficientul care ține cont de recuperarea lucrului mecanic produs de detentor $\eta_m = 0,8$, destinderea gazului în detentor are loc până la presiunea intermediară $p_i = 0,6$ MPa, presiunea de aspirație a gazului în compresor $p_a = 0,1$ MPA.

*Influența fracțiunii F de gaz destins în detentorul treptei de recuperare*

Variația fracțiunii $F$ de gaz destins în detentor (sau a cantității (1-$F$) laminată în ventilul de reglaj) exergită o influență hotărâtoare asupra performanțelor ciclului instalației de lichefiere.

Studiul influenței modificării fracțiunii $F$ de gaz ((1-$F$)=0,34....0,42 kg/(kg de gaz comprimat)) realizat în condițiile $p_{2T} = 18$ MPa, $T_a = 300$K, $T_8 = 270$K, $\Delta T_{n3} = 10$K, $w_{s1} = 7,5$ k/(m$^2$s), $w_{s2} = 5$ kg/(m$^2$s), $w_{s3} = 15$ kg/(m$^2$s) este prezentat în figura 3, remarcându-se următoarele:

- creșterea fracțiunii (1-$F$) determină reducerea căderii reale de entalpie în detentor, fapt care amplificat de scăderea fracțiunii $F$ duce la micșorarea lucrului mecanic $L_D$ și a pierderilor absolute $\Pi_D$ și $\Pi_{iD}$; reducerea lui $L_D$ antrenează o ușoară creștere a consumului de lucru mecanic $|L|$ în instalație (fig. 3,a);
- creșterea cantității (1-$F$) determină amplificarea fracțiunii $y$ de gaz lichefiat ceea ce antrenează mărirea sarcinii de refrigerare $Q_o$ și a lui $|L_{min}|$ (fig. 3,a);
- după cum era de așteptat creșterea cantității de gaz vehiculat în treapta de laminare duce la mărirea în același ritm a pierderii $\Pi_{il}$ datorată ireversibilității laminării (fig. 3,a);
- în condițiile menținerii constante a temperaturii $T_8$ de intrare a gazului în detentor, creșterea fracțiunii (1-$F$) duce la reducerea bruscă a diferenței de temperatură $\Delta_{Tn1}$ la capătul cald al primului schimbător recuperator (fig. 3, c), ceea ce antrenează scăderea rapidă a pierderilor $\Pi_{\Delta T1}$ și $\Pi_{qn1}$ (fig. 3, a);
- pierderea absolută $\Pi_{\Delta T2}$ înregistrează un minimum, iar $\Pi_{\Delta T3}$ crește la majorarea lui (1-$F$) (fig. 3, a);
- în condițiile minimizării ireversibilității la trecerea gazului din curentul primar și secundar prin cele trei schimbătoare de căldură, pierderile de presiune înregistrează variații diferite - astfel pentru primele două schimbătoare ele cresc în timp ce în cazul schimbătorului treptei de laminare scad, la creșterea fracțiunii (1-$F$) (fig. 3,c);

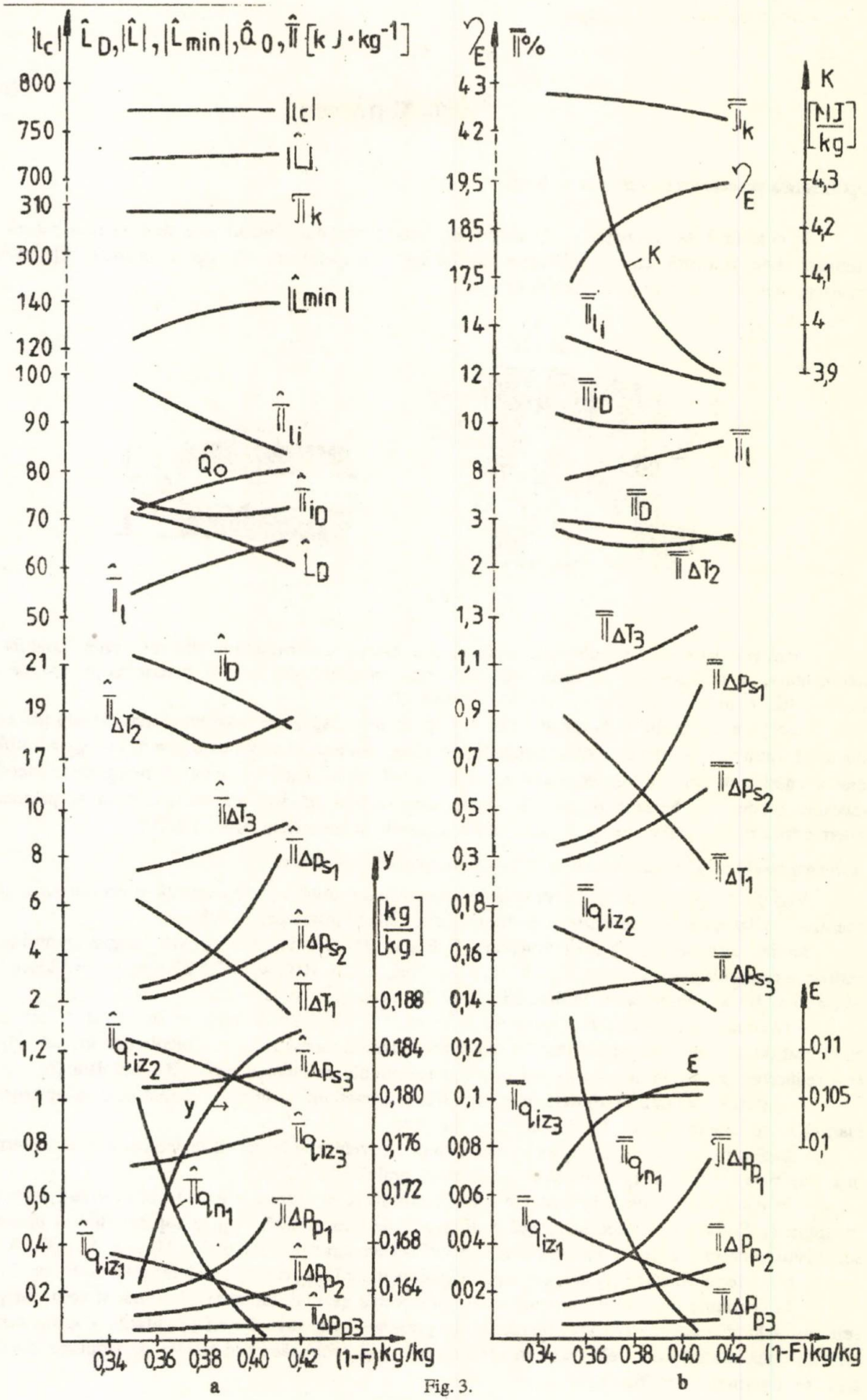

|lc|, L̂D, |L̂|, |L̂min|, Q̂0, Π̂ [kJ·kg⁻¹]
|lc|
|L̂|
Πk
|L̂min|
Π̂li
Q̂0
Π̂iD
L̂D
Π̂l
Π̂D
Π̂ΔT2
Π̂ΔT3
Π̂Δps1
Π̂Δps2
Π̂ΔT1
Π̂qiz2
Π̂Δps3
Π̂qiz3
Π̂qn1
ΠΔpp1
Π̂qiz1
Π̂Δpp2
Π̂Δpp3
y [kg/kg]
0,188
0,184
0,180
0,176
0,172
0,168
0,164
0,34 0,36 0,38 0,40 0,42 (1-F)kg/kg
a
ηE, Π%
Πk
ηE
K
Πli
ΠiD
Πl
ΠD
ΠΔT2
ΠΔT3
ΠΔps1
ΠΔps2
ΠΔT1
Πqiz2
ΠΔps3
ε
Πqiz3
Πqn1
ΠΔpp1
Πqiz1
ΠΔpp2
ΠΔpp3
K [MJ/kg]
4,3
4,2
4,1
4
3,9
ε
0,11
0,105
0,1
0,34 0,36 0,38 0,40 0,42 (1-F)kg/kg
b

Fig. 3.

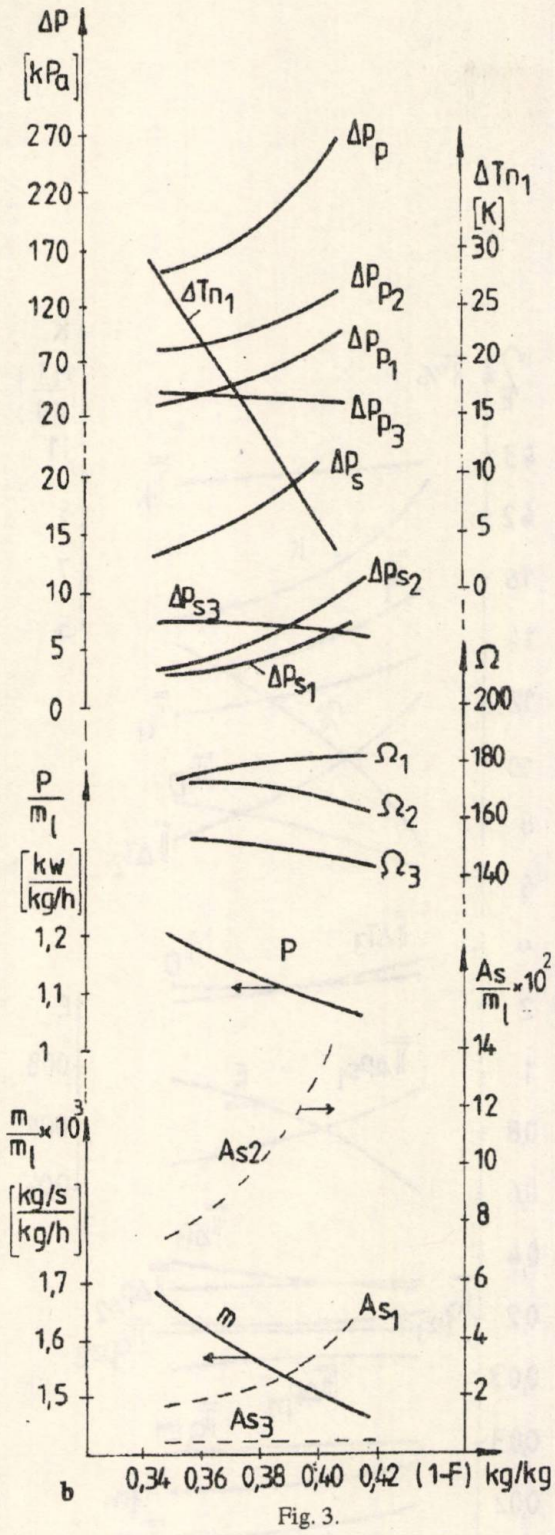



Fig. 3.

- la creşterea lui (1-*F*) datorită modificării lente a consumului de lucru mecanic *L*, cu excepţia lui $\bar{\pi}c$ care scade, sensul de variaţie al ponderilor este acelaşi cu cel al pierderilor absolute (fig. 3,c);
- la mărirea lui (1-*F*) scăderea ponderilor $\bar{\pi}_{il}$, $\bar{\pi}_D$ şi $\bar{\pi}_{\Delta Ti}$ determină creşterea randamentului exergetic $\eta_E$ (fig. 3, b);
- comparativ cu mărirea lui |*L*|, ritmul mai înalt de creştere a sarcinii de refrigerare $Q_o$ antrenează creşterea la început mai rapidă apoi mai lentă a eficienţei frigorifice ε (fig. 3);
- la majorarea cantităţii (1-F), creşterea fracţiunii *y* de gaz lichefiat duce la scăderea consumului specific de energie *K* (fig. 3, b);
- creşterea lui *y* determină scăderea debitului m de gaz comprimat şi implicit a puterii P consumate în instalaţie (fig. 3, c).

*Influenţa presiunii de comprimare*

Această influenţă, analizată în condiţiile $p_2$=10...18 MPA, $T_a$ = 300K, $\Delta T_{n1}$ = 10K, $\Delta T_{n3}$ = 30K, $T_8$ = 273K, $w_{s1}$ = 7,5 kg/(m$^2$s), $w_{s2}$ = 5 kg/(m$^2$s), $w_{s3}$ = 15 kg/(m$^2$s), este prezentată în figura 4. Se constată că:

- după cum era de aşteptat creşterea presiunii $p_2$ antrenează majorarea consumului specific $|l_c|$ de comprimare şi pierderea corespunzătoare $\pi_c$ (fig. 4, a);
- la majorarea lui $p_2$, viteza de scădere a fracţiunii F de gaz destins în detentor, superioară celei de creştere a căderii reale de entalpie, determină reducerea lucrului mecanic $L_D$, şi a pierderii $\Pi_D$, efect care amplificat de mărirea lui $|l_c|$ duce la creşterea lui |*L*| (fig. 4, a);
- la mărirea presiunii $p_2$, ritmul de creştere al entropiei gazului în timpul destinderii în detentor, superior celui de scădere al fracţiunii F determină creşterea rapidă a pierderii $\Pi_{iD}$ (fig. 4, a);
- scăderea fracţiunii *F* duce la reducerea pierderii datorată ireversibilităţii laminării prin destindere de la presiunea intermediară $p_i$ la presiunea curentului secundar de gaz (fig. 4, a);
- creşterea presiunii $p_2$ determină reducerea temperaturii $T_3$ a gazului din curentul primar la intrarea în ventilul de reglaj, efect mai important decât cel al creşterii fracţiunii (1-*F*) laminate şi care duce, în final, la reducerea pierderii absolute $\Pi_{il}$ (fig. 4,a);
- creşterea presiunii $p_2$ amplificată de scăderea temperaturii $T_3$ şi mărirea cantităţii (1-*F*) determină majorarea bruscă a fracţiunii *y* de gaz lichefiat (fig. 4, a); mărirea lui *y* antrenează creşterea consumului minim de lucru mecanic $|L_{min}|$ şi a sarcinii frigorifice $Q_a$ (fig. 4, a);
- la creşterea presiunii $p_2$, diferenţa de temperatură $\Delta T_{n2}$ la capătul rece al primului schimbător recuperator se măreşte antrenând o uşoară amplificare a pierderii $\Pi_{\Delta T1}$; pentru celelalte două schimbătoare pierderile $\Pi_{\Delta T2}$ şi $\Pi_{\Delta T3}$ înregistrează o scădere (fig. 4, a);Z
- la mărirea lui $p_2$, pierderea totală de presiune din curentul primar creşte uşor, iar cea din curentul secundar scade (fig. 4, c);

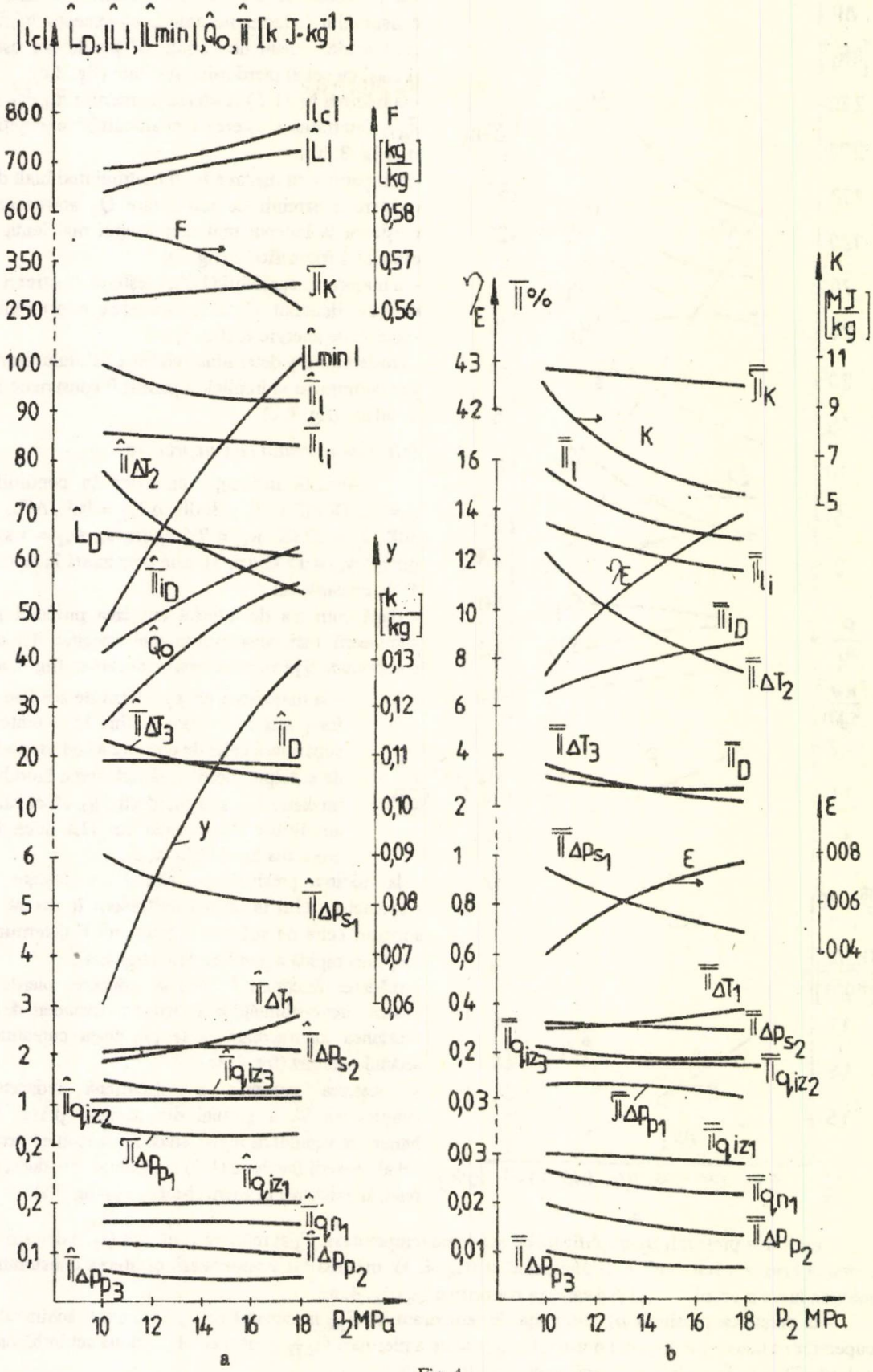



Fig. 4.

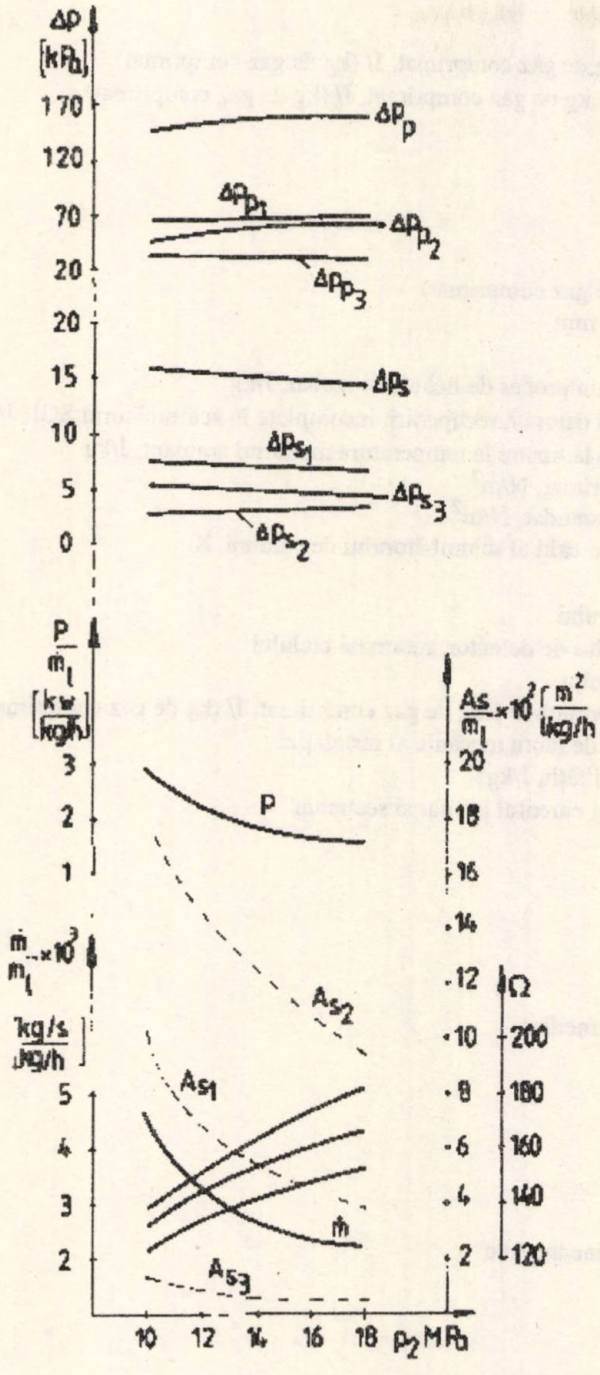



Fig. 4.

c

- se observă că la creşterea presiunii $p_2$ sensul de modificare al ponderilor pierderilor este acelaşi cu cel al pierderilor absolute - datorită creşterii consumului de lucru $L$ în instalaţie ritmul de variaţie al ponderilor se modifică (fig. 4, a, b);

- la mărirea lui $p_2$ scăderea ponderilor $\Pi_{\Delta T2}$ $\Pi_{il}$ $\Pi_{il\dot{r}}$ determină creşterea rapidă a randamentului exergetic $\eta_E$; creşterea într-un ritm mai înalt în raport cu $L$ a sarcinii frigorifice $Q_o$ duce la mărirea eficienţei frigorifice ε, iar creşterea rapidă a fracţiunii $y$ de gaz lichefiat antrenează reducerea consumului specific de energie $K$ (fig. 4, a, b);

- creşterea rapidă a fracţiunii y duce la scăderea debitului $m$ de gaz comprimat şi implicit la reducerea puterii $P$ consumate (fig. 4, c);

- la creşterea presiunii de comprimare, suprafeţele de transfer de căldură ale celor trei schimbătoare recuperate se reduc, fapt datorat atât scăderii debitului $m$, cât şi creşterii coeficientului global de schimb de căldură şi diferenţei medii de temperatură în aparate (fig. 4, c).

**Concluzii**

În această lucrare sunt analizate funcţionarea în condiţii reale şi dimensionarea unei instalaţii de lichefiere prin destindere adiabată în detentor şi laminare.

Analiza bazată pe evidenţierea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor de lucru se dovedesc a fi un instrument deosebit de util în studiul de detaliu al performanţelor instalaţiei.

**Notaţii**

$A$ = suprafaţa de schimb de căldură, $m^2$
$C_p$ = compresor
$D$ = detentor
$D_a$ = diametrul aripioarei ţevii schimbătorului de căldură recuperator (fig. 2), m
$d$ = diamterul ţevii schimbătorului de căldură recuperator (fig. 2), m
$d_c$ = diametrul corpului central al schimbătorului de căldură recuperator (fig. 2), m
$E$ = exergie raportată la 1 kg d egaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat)
$e$ = exergie specifică, J/kg
$F$ = fracţiunea de gaz comprimat destinsă în detentor, kg
$h$ = etalpie specifică, J/kg
$K$ = consum specific de energie

$L$ = lucru mecanic tehnic raportat la 1 kg de gaz comprimat, J/ (kg de gaz comprimat)
$m$ = debit masic de agent criogenic, kg/s
$p$ = presiune, $N/m^2$
$R$ = răcitor de gaz
$Q$ = cantitate de căldură raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/ (kg de gaz comprimat)
$Q_o$ = sarcina de refrigerare raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/ (kg de gaz comprimat)
$SC$ - schimbător de căldură
$SL$ = separator de lichid
$s$ = pasul dintre aripioare (fig. 2), m
$T$ = temperatura termodinamică, T
$w$ = viteza masică, kg/ ($m^2$s)
y = fracțiunea de gaz lichefiat, kg/(kg de gaz comprimat)
$\delta$ = grosimea medie a aripioarei (fig. 2), mm
$\delta_g$ = grosimea garniturii, m
$\Delta_{h1} = h_1 - h_5$ (ec. 2), căldura extrasă într-un proces de lichefiere izobar, J/kg
$\Delta h_n = h_1 - h_7$ (ec. 2), pierderea de căldură datorată recuperării incomplete în schimbătorul SC1, J/kg
$\Delta_{hT1} = h_1 - h_{2T}$ (ec. 2), efect izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant, J/kg
$\Delta p_p$ = pierdere de presiune în curentul primar, $N/m^2$
$\Delta_{ps}$ = pierdere de presiune în curentul secundar, $N/m^2$
$\Delta_{Tn}$ = diferența de temperatură la capătul cald al schimbătorului de căldură, K
$\eta_E$ = randamentul exergetic
$\eta_D$ = randamentul izentropic al detentorului
$\eta_m$ = fracțiunea din lucrul mecanic produs de detentor, returnată ciclului
$\eta_T$ = randamentul izotermic al copresorului
$\Pi$= pierdere datorată ireversibilității raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/ (kg de gaz comprimat)
$\overline{\Pi}$= ponderea unei pierderi în consumul de lucru mecanic al instalației
$\pi$ = pierdere specifică datorată irevesibilității, J/kg
$\Omega = w_p/w_s$, raportul vitezelor masice din curentul primar și secundar
$\varepsilon$ = eficiența frigorifică

*Indici*

$a$ = mediul ambiant
$D$ = detentor
$i$ = ireversibilitate internă, interior, intermediar
$K$ = compresor
$l$ = laminare, lichid
min = minim
o = vaporizare
$p$ = curent de gaz primar
$Q_o$ = sarcina frigorifică
$Q_{iz}$ = căldura pătrunsă datorită izolării incomplete
$s$ = curent de gaz secundar
$\Delta_p$ = pierdere de presiune
$\Delta T$ = diferența finită de temperatură

**Bibliografie**


1. RADCENCO, V., Criterii de optimizare a proceselor termice, Ed. Tehnică, 1977
2. USIUKIN, I.P., Ustanovski, mașini i apparatî criogennoi tehniki, Moscova, Piscevaia promîslennossti, 1976
3. DOBROVICESCU, Al., Rev. Chim., (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1081
4. DOBROVICESCU, AL., 1992, Proceedings, Thermodynamics and the Design, Analysis, and Improvement of Energy Systems; ASME WAM, 8-13 November, Anaheim Ca, edited by R.F. Boehm, 1992, p. 119



Intrat în redacție: 19 VI 1996

ALINA CATRINEL ION
ION ION
LUMINIȚA BARBU
CONSTANTIN LUCA

# Electrod anion selectiv cu membrană lichidă pentru determinarea anionului $Cl^-$ utilizând ca substanță activă compuși organostanici

C.Z.: 541.13:546.13

*In this paper, there are presented the results obtained using as anion receptors selective for chloride anion, in electrodes membranes, tin organic compounds. These electrodes display different characteristics dependent on the concentration of the ionophore in membrane and of the chain lengths of organic substituent R on the Sn centre.*

Compușii trialchilați ai Sn(IV) de tipul $R_3SnY$, $R^1R^2R^3SnY$ sau $R^1{}_2R^2SnY$ (*Y*-substituent electronegativ, *R*-substituent ce formează o legătură Sn-C) induc selectivitatea anionică în menbrane [1-8]. Mecanismul de funcționare are la bază o disociere a compusului organic rezultând anionul *Y* și cationul trialchilat al staniului [7-9], sau o asociere cu un alt anion. Cele două mecanisme sunt specifice atât pentru specii încărcate electric, cât și pentru specii neutre din punct de vedere electric [4, 6, 8, 9].

Acești compuși trialchilați ai staniului înglobați în membrane introduc o deviere de la seria clasică de selectivități (seria Hofmeister care prezintă următoarea ordine: $ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$ [10,11]. Această comportare poate fi explicată printr-o interacție selectivă a anionilor cu compușii organici ai staniului conținuți în membrană printr-un mecanism de transport anionic cu transportori neutri [4].

Compușii organici ai staniului au fost utilizați ca substanțe active în electrozi anion selectivi pentru $Cl^-$ [12], $HAsO_4^{2-}$ / $H_2AsO^-_4$ [13], $NO^-_3$ [14].

Abilitatea de cuplare anionică a mai multor compuși organici ai staniului a fost studiată în detaliu de Simon, Newcomb și colaboratorii [15-20]. Acești compuși prezintă aciditate Lewis datorată atomilor de staniu, cât și cavității din structura lor. Din acest motiv, anionii sunt recunoscuți de acești receptori pe baza proprietăților chimice (baze Lewis tari) și dimensiunilor (anioni mici). Un rol important îl joacă substituenții *R* de la atomul de staniu.

Se poate obține o paletă largă de selectivități anionice prin încorporarea compușilor de tip $R_3SnY$ cu substituenți *R* cu dimensiuni mari în membrană. În aparență, compușii cu dimensiuni prea mari duc la reducerea selectivității. Membranele ce conțin $(C_6H_5\text{-}CH_2)_3SnCl$ prezintă selectivități foarte apropiate de cele ale membranelor blank. Se pare că mărirea dimensiunilor substituentului *R* de la atomul de staniu duce la o descreștere a valorilor log $K^{pot}_{Cl,X}$ pentru membranele corespunzătoare.

Această comportare oferă o explicație asupra mecanismului de funcționare a ionoforilor neutri și se corelează cu creșterea stabilității configurationale a halogenurilor compușilor organici ai staniului cu substituenți cu dimensiuni mari la atomul de staniu în prezența nucleofililor.

În acestă lucrare se prezintă rezultatele obținute la utilizarea ca receptori anionici pentru anionul clorură a unor compuși organici ai staniului.

**Partea experimentală**

Pentru măsurătorile de tensiune electromotoare s-au utilizat următoarele celule: Hg, $Hg_2Cl_2$; HCl (sat.) | 1M $CH_3COOLi$ | sol. probei ||membrană|| 0,01M NaCl; AgCl, Ag.

Electrodul de referință extern a fost un electrod de calomel saturat cu dublă joncțiune tip Philips R 44.

Măsurătorile s-au realizat utilizând membrane cu următoarea compoziție:

Dr.ing. ALINA CATRINEL ION, chim. ION ION, chim. LUMINIȚA BARBU și prof.dr.doc. CONSTANTIN LUCA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

1. 6% clorură de metil tri-*n*-tridodecil amoniu (MTDDACI);
   65% di-n-butilftalat (DBP);
   29% policlorură de vinil (PVC).
2. 4% compuşi trialchilaţi ai staniului;
   48% esterul 1-butilpentil 2, 3 R,R al acidului dimetoxisuccinic (DMSNE);
   48% policlorură de vinil (PVC).
3. DMSNE
   PVC

Toate membranele au fost preparate conform [21]. Membranele au fost montate în corpuri electrodice Philips IS 560 şi condiţionate 48 h în NaCl 0,01M.

Măsurătorile de tensiune electromotoare s-au realizat la 20±1°C prin imersarea celor doi electrozi într-un vas Metrohm, ce conţine 25 ml din soluţia probei. Electrozii au fost conectaţi la un pH-metru/ milivoltmetru Radelkis OP-208. Prelucrarea datelor s-a făcut cu un calculator Hewlett-Packard HP 85.

*Determinarea selectivităţii şi a răspunsului electrodului*

Diferenţele observate în valorile tensiunii electromotoare au fost corectate în funcţie de modificările potenţialului de joncţiune lichidă pentru diferite soluţii de probă conform teoriei lui Henderson [22-24]. Activităţile ionice au fost determinate utilizând teoria Debye-Hückel [25-27].

Valorile tensiunii electromotoare au fost determinate din 20 în 20 s pe o perioadă de 10 min. Toţi electrozii prezintă timpi de răspuns < 2 min, acesta crescând cu creşterea concentraţiei. Stabilitatea valorii tensiunii electromotoare a fost moderată (≤ 0,5 mV/min).

Selectivităţile membranelor testate au fost obţinute prin metoda soluţiilor separate (SSM), utilizând soluţii de săruri de sodiu 0,1 M pentru fiecare anion. Deoarece diferiţi anioni pot duce la modificări importante de *p*H de la o probă la alta, toate soluţiile utilizate pentru determinarea $K^{pot}_{Cl,X}$ au fost tamponate cu tris(-2-amino-2-hidroximetil-1,3-propandiol) la *p*H=7,5 ± 0,04.

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică. Sărurile de sodiu sunt de provenienţă Fluka. În toate experimentele s-a utilizat apă bidistilată.

**Rezultate şi discuţii**

Când membranele polimerice, ce conţin compuşi organostanici, se află în contact cu soluţii apoase, ce conţin diferiţi anioni, se stabileşte un echilibru de distribuţie a compusului organostanic cu diferiţi substituenţi electronegativi *Y*. Deoarece selectivitatea introdusă în membrane de $[CH_3\ (CH_2)_3]_3SnCl$ şi $[CH_3\text{-}(CH_2)_7]_3\ SnCl$ este sensibil diferită, aceşti compuşi au fost intens studiaţi. Din aceste studii, a rezultat că selectivitatea depinde în mică măsură de substituentul *Y* ($Cl^-$, $Br^-$, $CH_3COO^-$) de la atomul de staniu.

Selectivitatea poate fi variată prin introducerea de substituenţi *R* cu dimensiuni mari. În aparenţă, compuşi cu dimensiuni prea mari duc la micşorarea selectivităţii. Membranele ce conţin $(C_6H_5\text{-}CH_2)_3SnCl$ prezintă selectivităţi foarte apropiate de cele ale membranelor blanck. Se pare că mărirea dimensiunii substituentului *R* de la atomul de staniu duce la o scădere a valorilor log $K^{pot}_{Cl,X}$, pentru membranele corespunzătoare (fig. 1).

Aşa cum s-a menţionat anterior selectivitatea unei membrane ce conţine compuşi organostanici de tip $R_3Sn\,Y$ depinde de concentraţia ionoforului respectiv (fig. 2).

Coeficienţii de selectivitate $K^{pot}_{Cl,X}$ reflectă preferinţa compusului activ pentru anionul $Cl^-$ faţă de interferentul *X*.

Membranele, ce conţin clorură de trioctil staniu ca ionofor, prezintă selectivităţi net diferite de cele ale membranelor blanck sau cu schimbători de anioni clasici.

Introducerea catenelor alchilice duce la o preferinţă faţă de $ClO_4^-$ şi $NO^-_3$ de aproximativ $10^4$ ori faţă de izomerii corespunzători fără catene laterale (fig. 3).

Timpii de răspuns au fost mai mici de 2 min în toate cazurile, excepţie făcând membranele cu 3% TOTCl. Pentru aceasta din urmă s-au observat timpi de răspuns < 10 min; iar stabilităţile tensiunii electromotoare au fost slabe. Selectivitatea acestei membrane nu este foarte certă. Acest lucru nu este surprinzător luând în considerare valorile rezistenţelor membranelor: membrana cu 3% TOTCl prezintă o rezistenţă de $10^{10}$ Ω, în timp ce membrana cu 15% TOTCl prezintă o rezistenţă de $10^8$ Ω. Determinarea rezistenţei membranelor s-a făcut conform [25]. Funcţiile electrodului (fig. 4) au fost obţinute prin măsurători pentru 4 soluţii cu concentraţii diferite ale fiecărui anion. Pantele au fost determinate prin regresie lineară în intervalul de activităţi $10^{-5}$ - $10^{-1}$ M.

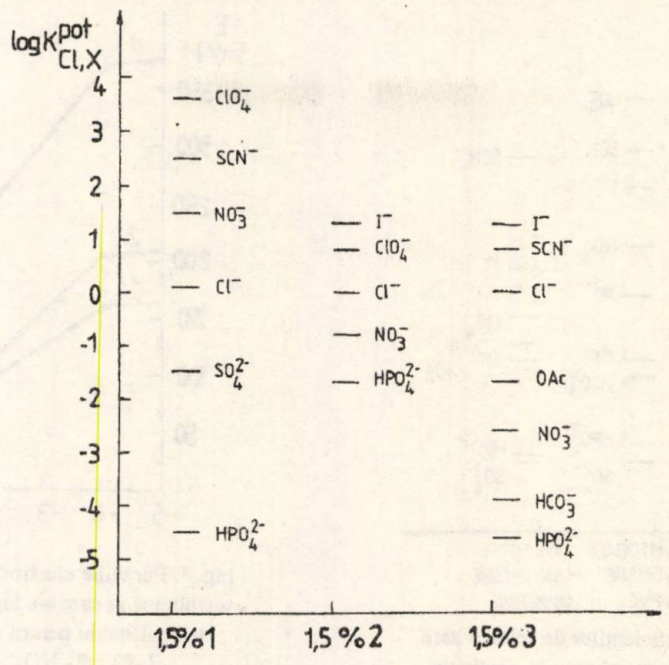



Fig. 1. Selectivitățile membranelor ce conțin transportori organostanici de tipul $R_3SnY$ cu diferiți substituenți *R*: *1*- clorura de trioctil staniu; *2* - clorura de tributil staniu; *3* - clorura de tribenzil staniu.

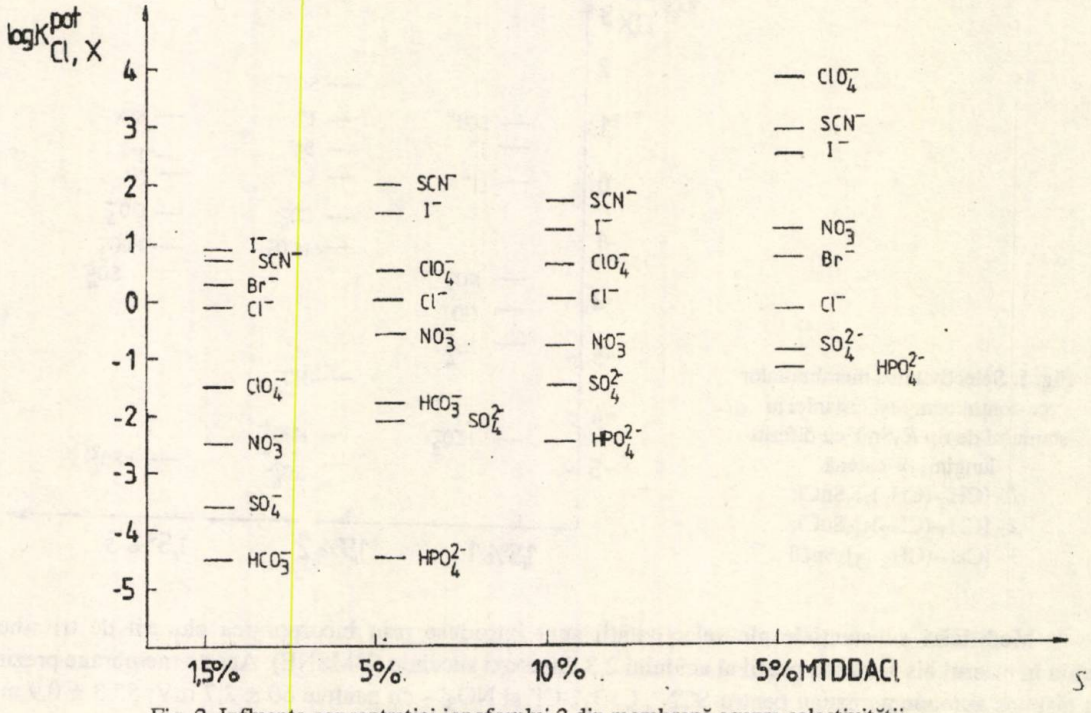



Fig. 2. Influența concentrației ionoforului 2 din membrană asupra selectivității

Electrozii cu membrană lichidă, ce conțin clorură de trimetil-n-dodecil amoniu (MTDDACl), prezintă selectivități așteptate pentru membrane clasice schimbătoare de anioni.

Selectivitățile (fig. 5) nu sunt puternic influențate de modificări ale plastifiantului sau ale concentrației compusului cuaternar de amoniu. Anumite deviații ce au fost observate pentru membrane ce conțin benzoat de trioctilmetilamoniu în o-diclorbenzen: octilfenol au fost atribuite legăturilor de hidrogen dintre plastifiant și amoniu.

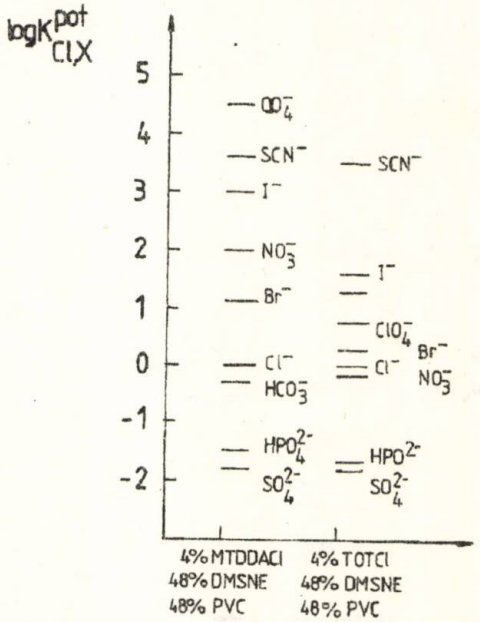



Fig. 3. Valorile coeficienților de selectivitate log $K^{pot}_{Cl,X}$ pentru membrane ce conțin un schimbător de ioni clasic și compusul organostanic 1

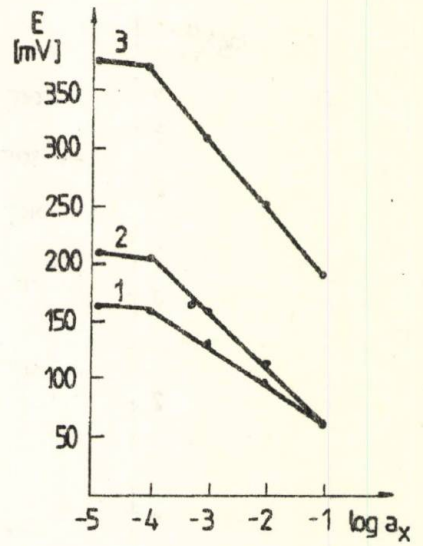



Fig. 4. Funcțiile electrodului ce conține o membrană la care s-a înglobat clorura de trioctil staniu pentru diferiți anioni.
*1* -$Cl^-$; *2* - $NO_3^-$; *3* - $SCN^-$

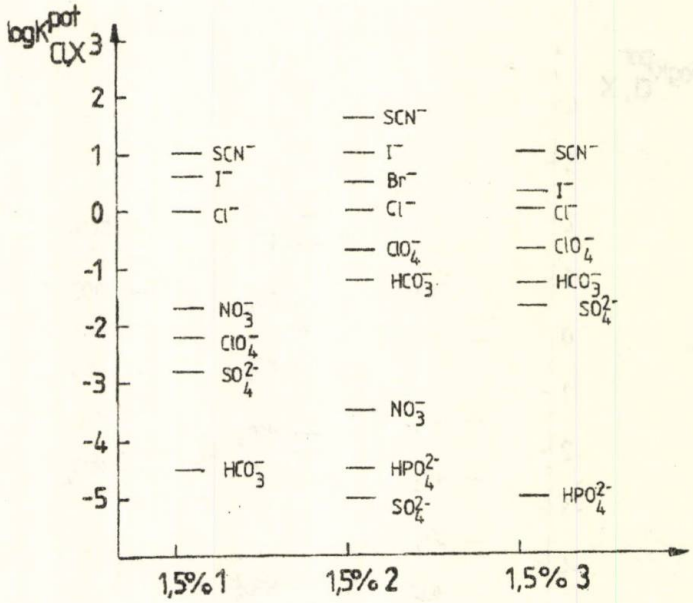



Fig. 5. Selectivitatea membranelor ce conțin compuși organici ai staniului de tip $R_3SnY$ cu diferite lungimi de catenă.
*1* - $[CH_3-(CH_2)_7]_3SnCl$;
*2* - $[CH_3-(CH_2)_3]_3SnCl$;
*3* - $[CH_3-(CH_2)_{13}]_3SnCl$

Modificări substanțiale ale selectivității sunt introduse prin încorporarea clorurii de tri-*n*-butil staniu în esterul bis 1,2 butil pentil al acidului 2,3 dimetoxi succinic (DMSNE). Aceste membrane prezintă un răspuns aproape nernstian pentru $SCN^-$, $ClO_4^-$, $Cl^-$ și $NO_3^-$ - cu pantele 60 ± 2,7 mV; 55,3 ± 0,9 mV; 60,4 ± 3,0 mV. Aceasta concordă cu comportarea unui transportor neutru pentru anioni.

**Concluzii**

Comportarea compușilor organostanici ca transportori neutri pentru anioni își găsește aplicații în electrozi anion selectivi cu membrană lichidă. Acești electrozi pot fi selectivi pentru $Cl^-$, $NO_3^-$, $SCN^-$, selectivitatea fiind conferită de structura compusului organostanic utilizat. Datorită lipofilicității scăzute a unora dintre acești compuși este posibil ca la o menținere prelungită în soluție apoasă a electrodului, compusul activ să fie spălat din membrană. Din acest motiv, pentru a avea o largă aplicabilitate practică, lipofilicitatea compușilor trebuie crescută.

Clorura de trioctil staniu și clorura de tributil staniu înglobate în membrane, conferă electrozilor selectivități bune pentru anionul $Cl^-$. Răspunsul electrodului este linear în domeniul de activități $10^{-5}$-$10^{-1}$M. Timpul de răspuns este mai mic de 2 min, iar timpul de viață al membranei este de câteva luni.

**Bibliografie**


1. ZARINSKII, V.A., SHPIGUN, L, K., SHKINEV, V.M.,SPIVSKOV, B.V și ZOLOTOV, Y.A., Russ. J. Anal. Chem., **35**, 1980, p. 1381
2. SHKINEV, V.M., SPIVAKOV, B.Y., VOROBEVA, G.A. și ZOLOTOV, Y.A. Anal. Chim. Acta., **167**, 1985, p. 145
3. FRANT, M. S. și ROSS, J.V., Brevet SUA nr. 3406, 1008, 102
4. WUTHIER, U., PHARM, H.V., ZUND, R. WELTI, D., FUNK, R.J.J. și SIMON, W., Anal. Chem., **56**, 1984, p. 535
5. WUTHIER, U., PHARM, H.V., PRETSCH, E., BECK, A.K., SEEBACH, D. și SIMON, W., Helv. Chim. Acta, **68**, 1985, p. 1822
6. OESCH, U. AMMANN, D., PHARM. H.V., WUTHIER, U., ZUND, R. și SIMON, W.J., Chem. Soc., Faraday Trans., **82**, 1986, p. 1179
7. SELWYN, M.J., Organotin compounds: Nex Chemistry and Application, Advances in Chemistry, Serie 157, Ed. J.J. Zucherman, American Chemical Society, Washinghton, D.C., 1976, p. 204
8. WUTHIER, U., PHARM. H.V., RUSTERHOLZ, B. și SIMON, W., Helv. Chim. Acta, **69**, 1986, p. 1435
9. KOIZUMI, S., MAEGAVA, Y., SASAKI, Y., IMATO, T. și ISHIBASHI, N., 52nd National Meeting of the Chemical Society of Japan, aprilie 1986
10. HOFMEISTER, F., Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. **24**, 1988, p. 247
11. WEGMANN, D., WEISS, H.G., AMMANN, D., MORF, W.E., PRETSCH, E. și SIMON, W., Mikrochim. Acta, **III**, 1984, p. 1
12. FRANT, M. S. și ROSS, J.W., Brevet SUA nr. 3006, 1968, p. 202
13. ZARINSKII, V.A., SHIPIGUN, L.K., SHKINEV, V.M., SPIVAKOV, B.Y. și ZOLOTOV, Y.A., Russ. J. Anal. Chem., **35**, 1980, p. 1381
14. SHINEV, V. M., Thesis, Moscova, 1982
15. NEWCOMB, M., MADONIK, A.M., BLANDA, M.T. și JUDICE, J.K., Organometallics, **6**, 1987, p. 145
16. BLANDA, M.T., HORNER, J. H. și NEWCOMB, M., J. Org. Chem., **54**, 1989, p. 4626
17. NEWCOMB, M., HORNER, J.H. și BLANDA, M.T., J. Am. Chem. Soc., **109**, 1987, p. 7878
18. BLANDA, M.T. și NEWCOMB, M., Tetrahedron Lett., **30**, 1989, p. 3501
19. NEWCOMB, M. și BLANDA, M. T., Tetrahedron Lett., **29**, 1988, p. 3501
20. NEWCOMB, M., HORNER, H., BLANDA, M. T. și SOVATTRITO, P. J., J. Am. Chem. Soc., **111**, 1989, p. 6294
21. ANHER, P., WIELAND, E., AMMANN, D., DOHNER, R.E., ASPER, R. și SIMON, W., Anal. Chem., **53**, 1981, p. 1970
22. MORF, W.E., The principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, Akademiei Kiedo, Budapest and Elsevier, Amsterdam, New York, 1981
23. HENDERSON, P., Z. Phys. Chem., **59**, 1907, p. 118
24. HENDERSON, P., Z. Phys. Chem., **63**, 1908, p. 325
25. MEIER, P.C., AMMANN, D., MORF, W.E. și SIMON, W., Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices, Koryta, J., Ed. Wiley: Chichester, New York, Brisbone, Toronto, 1980
26. MEIER, P.C., AMMANN, D., OSSWELD, H. F. și SIMON, W., Med. Progr. Technol., **5**, 1977, p. 1
27. MEIER, P.C., Anal. Chim. Acta, **136**, 1981, p. 363


Intrat în redacție: 4 VII 1995

MIHAI POPA
VICTORIA COJOCARU
VIRGINIA DĂSCĂLESCU

# Coroziunea oţelurilor API Grad J-55 şi P-105 în mediu acid

C.Z.: 620.193

*The research performed was aimed at establishing the general corrosion - and crevice corrosion behaviour, under voltage, of some high mechanic resistance steels.*

*The studies were performed in hydrochloric acid medium of various concentrations and at different temperatures. The efficiency of some organic inhibitors in fighting the acid corrosion of such high mechanic resistance steels was also studied.*

O caracteristică specifică oţelurilor şi în general a aliajelor de mare rezistenţă mecanică este susceptibilitatea acestora la coroziune fisurantă sub tensiune. Acest fenomen, ce constă în acţiunea comună a celor doi factori, tensiune mecanică aplicată sau reziduală şi coroziunea mediului, duce în final la reducerea proprietăţilor mecanice ale materialului metalic, în special a rezistenţei mecanice şi, în final, la ruperea (fracturarea) acestuia.

Procesul corosiv al materialului metalic este urmarea atacului fie al ionilor de hidrogen în mediul acid, fie al acţiunii de penetrare în reţeaua metalică a protonilor sau a atomilor de hidrogen.

Primul caz este cel al coroziunii fisurante anodice, aşa numitul fenomen de "Stress Corrosion Cracking" (SCC), accentuat de dizolvarea anodică a materialului metalic. În cazul oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în contact cu mediul de acid clorhidric [1], dizolvarea metalică este în acord cu reacţia chimică:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2 \quad (1)$$

Cel de-al doilea caz este acela al coroziunii fisurante catodice, cunoscut ca Hydrogen Embrittlement Corrosion (HEC), în care are loc penetrarea reţelei metalice prin difuzia hidrogenului din mediul acid, fie sub formă atomică, fie protonică. În reţeaua metalică, hidrogenul atomic sau protonic se combină fie cu formarea de hidrogen molecular, fie prin reacţie cu carburile de fier în urma cărora are loc formarea de metan gazos [2, 3] conform cu:

$$H^+ + e^- \longrightarrow H \quad (2)$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$Fe_3C + 2H_2 \longrightarrow 3Fe + CH_4 \quad (3)$$

Distincţia clară între cele două fenomene de coroziune, SCC sau HEC, în cazul unui material metalic în contact cu un mediu acid, este greu de făcut şi a făcut obiectul a numeroase studii [4-7].

Se consideră [8, 9] că hidrogenul eliberat din reacţia de coroziune, alături de tensiunea mecanică, constituie cauza distrugerii oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în medii acide.

Este de menţionat că, indiferent de forma de atac a coroziunii fisurante sub tensiune, anodică sau catodică fracturarea materialului metalic este rezultatul unei fisurări şi decarbonizări interne a structurii metalice datorate prezenţei fie a hidrogenului molecular sau metanului format în reţea, care creează presiuni interne ridicate, fie a dizolvării anodice, conform reacţiilor prezentate.

Dr.chim. MIHAI V. POPA, chim. VICTORIA COJOCARU şi ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU,
Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "Ion Murgulescu", Bucureşti

Aceste fenomene sunt însoțite, întotdeauna, de o reducere a proprietăților mecanice ale materialului metalic (rezistență la alungire, rezistență mecanică), cauzată de apariția fisurilor metalice intergranulare, transgranulare sau mixte [10, 11], perpendiculare pe tensiunea mecanică aplicată sau reziduală, acesta din urmă este cunoscut ca fiind cauza unor tratamente termice, mecanice sau a sudurii metalice.

Alături de coroziunea fisurantă sub tensiune, aliajele de mare rezistență mecanică în contact cu un mediu acid pot fi, de asemenea, supuse fie coroziunii generale conform reacției (1), fie unei coroziuni galvanice datorate concentrării superficiale pe anumite zone a sărurilor rezultate din procesul corosiv, creind zone superficiale anodice și catodice.

Aceste forme de coroziune pot fi reduse sensibil prin folosirea inhibitorilor de coroziune, o metodă eficientă și economică de a micșora viteza de coroziune a oțelurilor de mare rezistență mecanică în medii acide.

În general, în astfel de medii sunt folosiți inhibitori organici ca anilina, piridina, tioureea, aminele cuaternare, care sunt inhibitori micști, cu acțiune preponderent anodică. Unii cercetători [12, 13] susțin că acești inhibitori organici funcționează prin adsorbție fizică sau prin chemosorbție, micșorând viteza de coroziune datorită fie a unei creșteri a rezistenței chimice a pilelor electrochimice locale, fie modificării potențialului de electrod.

Inhibitorii cei mai utilizați în mediul de acid clorhidric sunt de tip aminic ca: amine grase, diamine, amidoamine, imidazoli sau săruri cuaternare de amoniu.

Determinarea eficienței inhibitorilor are ca scop stabilirea dozelor necesare și a domeniului de temperatură în care acționează.

Scopul acestui studiu a fost de a determina pe de o parte susceptibilitatea la coroziune generală și la coroziune fisurantă sub tensiune a unor oțeluri de mare rezistență mecanică în mediul de acid clorhidric și combaterea coroziunii cu ajutorul unor inhibitori organici.

**Partea experimentală**

Oțelurile de mare rezistență mecanică folosite în acest studiu au fost API Grad J-55 și P-105 a căror compoziție, structură chimică și rezistență mecanică este dată în tabelul 1.

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA LA RUPERE ($\sigma_r$) A OȚELURILOR STUDIATE

| Tip de oțel | Compoziția chimică, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Mo | V | Co | Ti |
| J-55 | 0,42 | 1,07 | 0,37 | 0,029 | 0,019 | 0,13 | 0,01 | urme | - | - |
| P-105 | 0,40 | 1,59 | 0,33 | 0,012 | 0,012 | 0,57 | 0,20 | 0,09 | - | - |

| Tip oțel | Structură | rezistență la rupere, $\sigma_r$ (Kgf/mm$^2$) |
|---|---|---|
| J-55 | perlită + ferită | 60,50 |
| P-105 | bainită + sorbită, cu tendință de globulizare | 95,50 |

Forma și dimensiunea probelor de oțeluri studiate în încercările de rezistență la coroziune fisurantă sunt date în figura 1.

În măsurătorile gravimetrice au fost folosite probe sub formă de plăci metalice de dimensiuni 20x10x2 mm, iar în cele electrochimice, folosind metoda potențiostatică cvasistațională, s-au întrebuințat probe cilindrice, cu suprafața riguros măsurată.

Modul de pregătire a eșantioanelor metalice a constat, în toate metodele folosite, în polisare mecanică, degresare în benzen la fierbere și spălare cu acetonă.

Mediul corosiv a fost de acid clorhidric de concentrație 5, 10 și 15%. Toate soluțiilor au fost preparate cu reactivi p.a și apă distilată. Determinările s-au efectuat în mediul aerat la temperaturile de 20, 50 și 60°C ± 1°C, folosindu-se celule de sticlă specifice pentru încercările de rezistență la coroziune fisurantă (fig. 2) sau pentru studiile potențiostatice (fig. 3).

Aplicarea tensiunilor mecanice de 30, 50 și 70% din rezistența de rupere a oțelurilor ($\sigma r$) sau de 45 kgf/mm$^2$ s-a efectuat la alungire unidirecțională cu aparate tip Unisteel - Distington, cu un raport al brațelor pârghiei de 1:30.

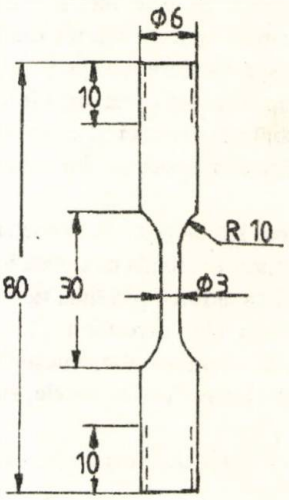



Fig. 1. Forma și dimensiunea epruvetelor întrebuințate în încercările de coroziune fisurantă sub tensiune

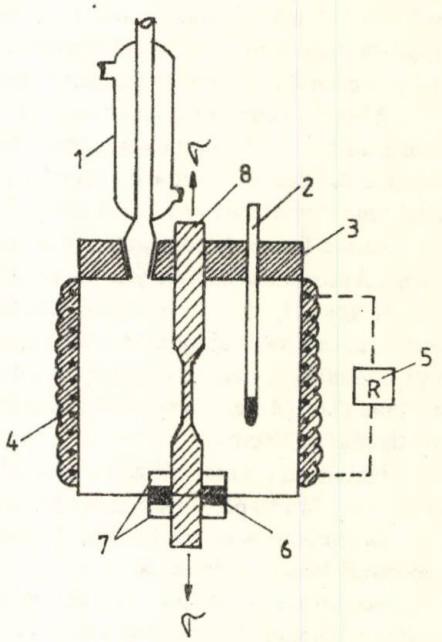



Fig. 2. Celula de lucru în încercările de coroziune fisurantă sub tensiune: *1* - coloană de răcire; *2* - termometrul de control; *3* - dop etanșare; *4* - rezistență încălzire; *5* - releu; *6* - garnituri; *7* - piuliță de strângere; *8* - epruvetă

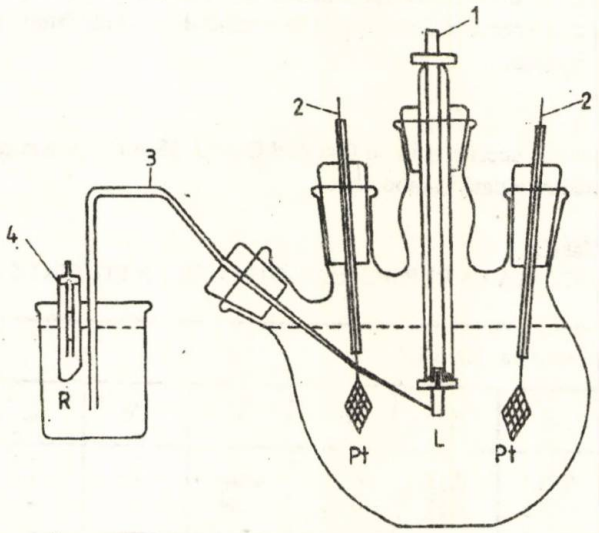



Fig. 3. Celula de lucru pentru studiile potențiostatice: *1* - electrod de lucru; *2* - electrod de platină (contra electrod); *3* - capilar Luggin; *4* - electrod saturat de calomel (electrod de referință)

În măsurătorile potențiostatice s-a aplicat o tensiune pilot în trepte de 20 mV/5 min, folosindu-se ca electrod de referință electrodul saturat de calomel.

S-a studiat combaterea coroziunii cu ajutorul a doi inhibitori:

- lignosulfonatul de sodiu, în concentrație de 200 ppm;
- TEPA (trietanol pentamină), în concentrație de 0,1%.

Toate încercările, prin cele trei metode, au fost făcute în condiții statice.

**Rezultate și discuții**

Din datele tabelului 2 se observă că timpul de fracturare scade atât cu creșterea tensiunii aplicate, cât și cu creșterea temperaturii sau/și a concentrației de acid clorhidric, atât pentru oțelul J-55 cât si P-105. Altfel spus, susceptibilitatea la coroziune fisurantă a oțelurilor de mare rezistență mecanică studiate, crește cu mărirea tensiunii mecanice aplicate, cu mărirea temperaturii și/sau a concentrației mediului corosiv.

De asemenea se constată că, în aceleași condiții de mediu (temperatură și concentrație de HCl) și de tensionare mecanică (45 kgf/mm$^2$), oțelul mai înalt rezistent mecanic (P-105) este mai puțin susceptibil la coroziune fisurantă sub tensiune. Valorile timpului de fracturare ale oțelului P-105 sunt mult mai ridicate decât ale oțelului J-55, în aceleași condiții de încercare (tensionare, temperatură și concentrație). Din punct de vedere al structurii metalice s-ar putea trage concluzia că, structura bainito-sorbitică cu tendință de globulizare este mai rezistentă la fracturare decât cea ferito-perlitică.

Măsurătorile gravimetrice s-au făcut pentru determinarea vitezei de coroziune ($V$), a indicelui de penetrație ($P$) și a eficienței inhibitorilor ($I$) studiați în mediul de HCl 5, 10 și 15% atât pe oțelul J-55 cât și P-105, la temperaturile de 25 și 60°C. Valorile obținute sunt date în tabelul 3.

**Tabelul 2**

VALORILE TIMPULUI DE FRACTURARE, $t_f$ (ORE), ALE OȚELURILOR STUDIATE LA DIVERSE TENSIUNI MECANICE APLICATE ($\sigma_{apl.}$) ÎN MEDIUL DE ACID CLORHIDRIC, LA DIVERSE CONCENTRAȚII ȘI TEMPERATURI

| Timp de fracturare, h | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Tip de oțel | | J-55 | | P-105 | |
| $\sigma_{apl}$ | temp. (°C) | 5%HCl | 15%HCl | 5%HCl | 15%HCl |
| 30%<br>50% | 25<br>25 | 639,60<br>328,50 | 338,05<br>125,60 | 965,50<br>325,00 | 135,00<br>66,50 |
| 70% | 25<br>50<br>60 | 184,15<br>28,08<br>14,15 | 54,15<br>14,10<br>6,11 | 160,50<br>60,50<br>25,50 | 33,35<br>9,05<br>6,10 |
| 45 kgf/mm$^2$ | 25<br>50<br>60 | 140,50<br>20,30<br>10,95 | 35,50<br>5,50<br>2,65 | 350,90<br>66,10<br>40,50 | 83,50<br>18,50<br>11,20 |

*Notă:pentru fiecare valoare înscrisă în tabel s-au efectuat minim două determinări

**Tabelul 3**

VITEZELE DE COROZIUNE (v), INDICELE DE PENETRAȚIE (P) ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR (I), OBȚINUTE GRAVIMETRIC PE OȚELURILE STUDIATE ÎN MEDIUL DE ACID CLORHIDRIC

| Tip oțel | Temperatură, °C | Concen-trație, HCl% | Fără inhibitor | | Lignosulfonat 200 ppm | | TEPA, 0,1% | | Lignosulfonat 200 ppm+ TEPA 0,1% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | V, g/m$^2$h | P, mm/an | V g/m$^2$h | P, mm/an | V, g/m$^2$h | P, mm/an | V, g/m$^2$h | P, mm/an |
| J-55 | 25 | 5<br>10<br>15 | 5,26<br>18,89<br>22,10 | 5,85<br>20,98<br>24,56 | 1,66<br>12,61<br>19,79 | 1,84<br>14,011<br>21,99 | 0,46<br>1,40<br>2,98 | 0,51<br>1,55<br>3,32 | 0,22<br>1,20<br>2,98 | 0,24<br>1,33<br>3,32 |
| | 60 | 5 | 205,50 | 228,30 | 198,10 | 220,10 | 142,70 | 150,60 | 119,60 | 132,90 |
| P-105 | | 5<br>10<br>15 | 1,34<br>1,75<br>3,30 | 1,49<br>1,95<br>3,60 | 0,41<br>1,05<br>2,16 | 0,45<br>1,16<br>2,40 | 0,33<br>0,47<br>1,11 | 0,37<br>0,53<br>1,23 | 0,18<br>0,35<br>1,06 | 0,20<br>0,40<br>1,18 |
| | 60 | 5 | 27,60 | 30,60 | 24,60 | 27,40 | 21,40 | 23,80 | 9,80 | 10,80 |

Eficiența inhibitorilor, *I* (%)

| Tip oțel | Temperatura, °C | Concentrație, HCl % | Lignosulfonat (200 ppm) | TEPA (%) 0,1% | Lignosulfonat 200ppm TEPA 0,1% |
|---|---|---|---|---|---|
| J-55 | 25 | 5<br>10<br>15 | 68,00<br>33,00<br>10,00 | 91,00<br>92,60<br>86,50 | 95,80<br>93,60<br>86,50 |
| | 60 | 5 | 3,60 | 30,00 | 42,00 |
| P-105 | 25 | 5<br>10<br>15 | 69,00<br>40,00<br>33,00 | 75,00<br>73,20<br>65,70 | 86,50<br>80,00<br>67,30 |
| | 60 | 5 | 10,60 | 22,30 | 64,00 |

Comparativ cu testele de coroziune fisurantă sub tensiune, în încercările efectuate prin metoda gravimterică s-au luat în calcul numai temperaturile extreme, 25 și 60°C, folosindu-se și concentrația intermediară de HCl 10%, pentru a observa variația vitezei de coroziune și a eficienței inhibitorilor cu concentrația de HCl.

Din tabelul 3, se observă că vitezele de coroziune ale oțelului J-55 și P-105 cresc cu temperatura și concentrația de acid clorhidric, oțelul P-105, de mai mare rezistență mecanică, fiind mai rezistent la atacul prin coroziune generală a acidului clorhidric.

În cazul utilizării inhibitorilor, se constată că: lignosulfonatul de sodiu își pierde proprietatea de protecție atât cu creșterea concentrației de acid clorhidric, cât și cu mărirea temperaturii. La inhibitorul TEPA, efectul de inhibare se menține ridicat, nefiind influențat prea mult de creșterea concentrației de acid clorhidric, însă și acesta își pierde puterea de protecție prin creșterea temperaturii. Amestecul sinergetic lignosulfonat + TEPA este singurul care își menține proprietatea de protecție atât cu creșterea concentrației de HCl, cât și cu mărirea temperaturii mediului.

Prin metoda potențiostatică au fost trasate curbele de polarizare anodice și catodice care au permis stabilirea mărimii parametrilor electrochimici ce caracterizează procesul de coroziune și anume: densitatea curentului de coroziune ($i_{cor}$) și potențialul de coroziune ($\varepsilon_{cor}$). Pentru a putea compara rezultatele gravimetrice cu cele electrochimice, trasarea curbelor de polarizare s-a făcut numai în 5% HCl la 25°C în prezența și absența inhibitorilor. Aspectul unor astfel de curbe este prezentat în figura 4 numai pe oțelul J-55.

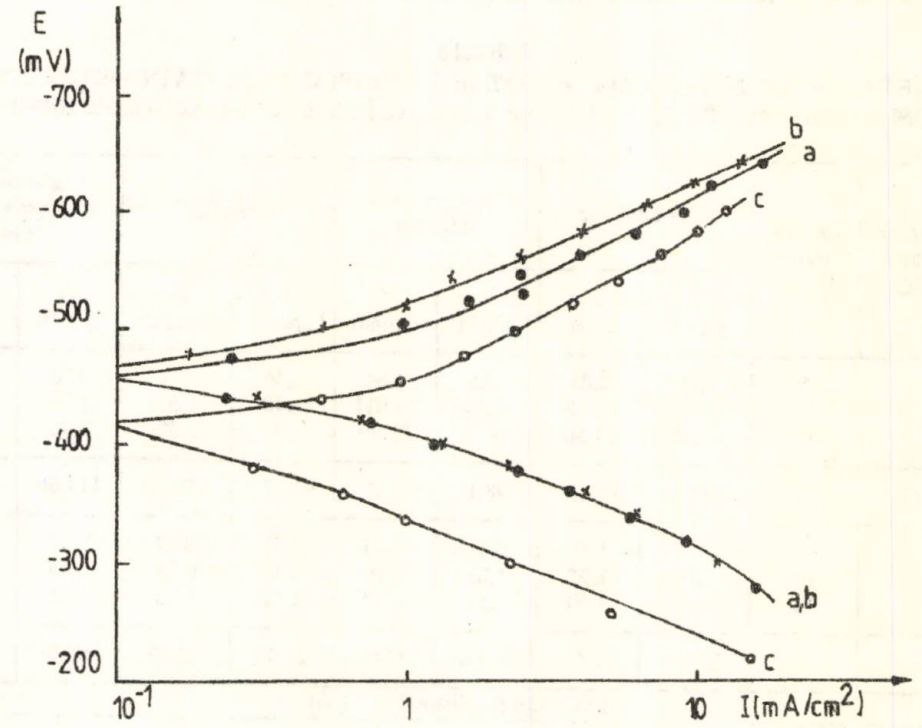



Fig. 4. Curbele de polarizare pe oțel J-55 în HCl la 25°C;
*a* - fără inhibitor; *b* - cu 200 ppm lignosulfonat de sodiu;
*c* - cu 0,1% TEPA

La 60°C forma curbelor este similară cu cele de la 25°C, iar datele electrochimice obținute sunt prezentate în tabelul 4.

Atât din curbele de polarizare, cât și din rezultatele obținute din acestea și înscrise în tabelul 4 se constată că în mediul fără inhibitor are loc o creștere a vitezelor de coroziune cu mărirea temperaturii. Prezența inhibitorilor în mediul de HCl 5% duce la o scădere a valorilor $i_{cor}$ și la o deplasare a $\varepsilon_{cor}$ spre valori mai pozitive, deci la o protecție a materialului metalic contra coroziunii. Inhibitorul TEPA prezintă o mai bună capacitate de inhibare față de lignosulfonatul de sodiu, fapt confirmat și de datele gravimetrice.

**Tabelul 4**

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELURILOR STUDIATE ÎN SOLUȚIE 5%HCl ÎN ABSENȚA ȘI PREZENȚA INHIBITORILOR

| Tip oțel | Mediul corosiv | Temperatură, °C | $i_{cor}$ mA/cm$^2$ | $\varepsilon_{cor}$ mV | I% |
|---|---|---|---|---|---|
| J-55 | 5%HCl | 25 | 0,45 | -430 | - |
| | | 60 | 22,00 | -460 | - |
| | 5%HCl+200ppm lignosulfonat de Na | 25 | 0,30 | -420 | 33,5 |
| | | 60 | 15,00 | -430 | 34,0 |
| | 5%HCl+0,1%TEPA | 25 | 0,25 | -385 | 44,5 |
| | | 60 | 7,00 | -430 | 68,0 |
| P-105 | 5%HCl | 25 | 0,38 | -425 | - |
| | | 60 | 23,00 | -450 | - |
| | 5%HCl+200 ppm lignosulfat de Na | 25 | 0,20 | -400 | 47,0 |
| | | 60 | 6,50 | -420 | 70,0 |
| | 5%HCl+ 0,1 TEPA | 25 | 0,14 | -375 | 63,0 |
| | | 60 | 3,50 | -440 | 84,0 |

## Concluzii

Studiile de coroziune și de protecția coroziunii oțelurilor de mare rezistență mecanică API Grad J-55 și P-105, în mediul de acid clorhidric au arătat următoarele:

- susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune crește cu mărirea tensiunii mecanice aplicate, cu mărirea temperaturii și/sau cu mărirea concentrației de acid clorhidric.

- în aceleași condiții de mediu (concentrație și temperatură) și de tensiune mecanică, oțelul P-105 mai înalt rezistent mecanic este mai slab susceptibil față de oțelul J-55, care are o rezistență mecanică la rupere mult mai joasă.

- măsurătorile gravimetrice au indicat că inhibitorii studiați, fie lignosulfonatul de sodiu, fie trietanol pentamină (inhibitorul TEPA) au un efect de inhibare ce scade cu creșterea concentrației de acid clorhidric.

- măsurătorile potențiostatice au indicat o mai bună eficiență a inhibitorului TEPA față de lignosulfonatul de sodiu, eficiență care crește cu mărirea temperaturii, dar după cum arată măsurătorile gravimetrice, de mai lungă durată, această eficiență scade apoi cu creșterea temperaturii.

- amestecul sinergetic, lignosulfonatul de sodiu (200 ppm) și TEPA (0,1%), își menține proprietatea de protecție atât cu creșterea concentrației de acid clorhidric cât și cu mărirea temperaturii mediului corosiv.

## Bibliografie


1. BILLIYS, W.E. și MORRIS, D., Corrosion, **17**, 1961, p. 208t
2. WIENER, L.C., Corrosion, **17**, 1963, p. 137
3. SETTERLUND, R.B., Materials Protection, **4**, 1965, p. 27
4. BHATT, H.J. și PHELPS, E.H., Corrosion, **24**, 1968, p. 31
5. LEGRY, G.P. și MONTUELLE, J., Corrosion et Anticorosion, **17**, 1969, p. 7
6. DVORACEK, L.M., Corrosion, **26**, 1970, p. 177
7. RADOVICI, O. și POPA, M.V., Corrosion, **37**, 1981, p. 443
8. BATES, J.F. și LOGINOW, A.W., Corrosion, **20**, 1964, p. 189
9. COULTER, A.W. și CLAIBORNE, T.S., Materials Protection, **7**, 1968, p. 23
10. SPEIDEL, M.O., Corrosion, **32**, 1976, p. 187
11. RADOVICI, O. și POPA, M.V., Rev. Chim. (București), **30**, 1979, p. 165
12. MARANGONI, C. și STEPHANELLI, P., Corrosion, **12**, 1956, p. 23t
13. UNSITALO, E., 1st Intern. Congr. Metallic Corrosion, Butherworths, Londra, 1961, p. 232


Intrat în redacție: 9 III 1995

MIHAELA MOCIOI

# Separarea ionului $PO_4^{3-}$ din ape reziduale prin cristalizare pe suport granular

C.Z.: 628.54

*The removal of the $PO_4^{3-}$ ion from waste waters by the precipitation method, involves a complex technology including the reaction, decantation and filtration processes. In the most of the cases this technology is not a valid way to solve the problem at commercial scale. The crystallization of sparingly soluble molecular species, containing $PO_4^{3-}$ ion in a recoverable form on the surface of a granular support, is a more simple and reliable technology. The aim of this paper is to obtain data on the supersaturation, nature of the support and hydrodynamic in granular layer, in relation to the separation efficiency of $PO_4^{3-}$ ion from waste waters.*

Proliferarea excesivă a plantelor acvatice, fenomen cunoscut sub numele de eutroficare, este efectul acumulării în apele de suprafață a principalilor macronutrienți - fosforul și azotul. Sursele de poluare sunt diverse, însă principalii emisari sunt: industria chimică și în special industria îngrășămintelor chimice, industria agroalimentară și industria detergenților cu prelungirea ei ca emisar al fosforului și azotului în apele menajere. Cea mai eficientă metodă de eliminare a acestui tip de poluare constă în reducerea cantităților de fosfor și azot evacuate în apele de suprafață.

Tratamentul convențional al apelor reziduale constă în trei etape succesive: tratamentul primar (operații fizice), tratamentul secundar (operații fizice, chimice și biologice) și tratamentul terțiar (purificarea suplimentară cu mijloacele tratamentului secundar). Eliminarea fosforului din apele reziduale, la limita impusă de evitarea eutrofierii, este posibilă numai în cursul tratamentului terțiar, deși o parte din fosforul emis uzual de industria chimică se elimină și în cursul tratamentelor primare și secundare [1]. Există trei metode de eliminare a fosforului din ape reziduale: metoda biologică, metoda chimică (precipitarea) și metoda cristalizării în strat fix și în strat fluidizat (creștere de pelete) [2]. Ultima metodă are o aplicabilitate largă, chiar la scară industrială. Se pare că această tehnologie rezolvă elegant și cu cheltuieli reduse problema eliminării ionului $PO_4^{3-}$ până în apropierea concentrației de saturație a hidroxilapatitei (1-3 mg/l $PO_4^{3-}$) [3].

Obiectul prezentei lucrări a constat în studiul descărcării suprasaturației hidroxilapatitei pe pelete sinterizate de hidroxilapatită în intervalul de pH 7-10 și determinarea parametrilor cinetici ai procesului de creștere a peletelor.

## Materiale și metode experimentale

Apa sintetică cu conținut variabil de ioni $PO_4^{3-}$ a fost preparată prin dizolvarea acidului fosforic concentrat în apă de canal cu duritate moderată. Suprasaturarea soluției în hidroxilapatită s-a realizat prin amestecarea rapidă a fluxului de apă contaminată cu ioni $PO_4^{3-}$ cu o soluție de $CaCl_2$ concentrată, pompată la un debit adecvat, astfel încât în soluția rezultată raportul molar Ca/P să fie egal cu 5/3. Variația *p*H-ului în soluția suprasaturată de hidroxilapatită s-a realizat prin dizolvarea în soluția de $CaCl_2$ a unei cantități controlate de NaOH. Cantitățile celor două soluții necesare unui experiment au fost 50 și respectiv 5 l. Analiza ionilor $Ca^{2+}$ și $PO_4^{3-}$ s-a efectuat prin metode cunoscute: complexonometric ($Ca^{2+}$) și spectrofotometric ($PO_4^{3-}$).

Dr.ing. MIHAELA MOCIOI, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Peletele de hidroxilapatită s-au preparat prin comprimarea la 40 MPa a hidroxilapatitei cristalizate, urmată de macinarea și sortarea fracției 2,5-3,0 mm. Peletele sortate au fost introduse într-o tobă metalică și rotite cu viteză mică până ce asperitățile și muchiile au fost rotunjite datorită frecării între ele. Apoi, peletele, au fost spălate timp de 10-20 h cu soluția suprasaturată de hidroxilapatită pentru egalizarea suprafețelor și formarea unui strat de material fixat prin creștere, în condiții similare cu cele experimentale. După tratamentul preliminar, o cantitate cunoscută, a cărei arie totală a fost aproximată de dimensiunea medie a peletelor, a fost încărcată într-o coloană de sticlă cu diametrul de 25 mm și înălțimea stratului tasat de 400 mm. Experimentările au fost efectuate cu stratul fix de umplutură și circulația lichidului de sus în jos, pentru a evita formarea "pistoanelor". Dozarea apei contaminate și a soluției alcaline de $CaCl_2$ s-a efectuat într-un sistem de amestecare static montat deasupra coloanei. Debitul de lichid trecut prin start s-a reglat prin înălțimea lichidului deasupra umpluturii, care a fost fixată de preaplinul de evacuare a soluției epuizate. Probele au fost colectate la intervale regulate de timp, atât la intrarea, cât și la ieșirea din strat. În soluția suprasaturată sunt posibile reacțiile:

$$3PO_4^{3-} + 10Ca^{2+} + OH^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \quad (1)$$

$$PO_4^{3-} + Ca^{2+} + H^+ \longrightarrow CaHPO_4 \quad (2)$$

Concentrația ionului $PO_4^{3-}$ în apa contaminată a variat între 5 și 50 mg/l. În cursul experimentului nu s-a observat desuprasaturarea soluției înainte de intrarea în strat. Pentru a obține rezultate reproductibile și compatibile cu măsurătorile cinetice, debitele reactanților au fost menținute constante, adică viteza de curgere prin stratul fix a fost constantă. Suprasaturația variabilă s-a realizat numai prin modificarea concentrației celor două soluții. Toate experimentele au fost conduse la temperatura mediului ambiant.

**Rezultate și discuții**

Dacă $q_1$ și $q_2$ sunt debitele celor două soluții, iar $c_i$ și $c_e$ sunt concentrațiile ionului $PO_4^{3-}$ la intrarea, și respectiv, la ieșirea din stratul granular atunci, masa de ioni $PO_4^{3-}$ recristalizat în unitatea de timp, $m_{PO4}3-$ este:

$$m_{PO4}{}^{3-} = (q_1 + q_2)(c_i - c_e) \quad (3)$$

iar masa de hidroxilapatită, $m_H$, rezultă din masa molară a celor două specii chimice:

$$m_H = m_{PO_4^{3-}} \frac{MCa_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{6 \times M_{PO_4^{3-}}} \quad (4)$$

Utilizând relațiile (3) și (4) se calculează viteza de creștere $\dot{l}$, cu relația:

$$\dot{l} = \frac{m_H}{A \cdot \rho} \quad (5)$$

unde A este aria totală a peletelor și ρ este densitatea absolută a hidroxilapatitei.
Suprasaturația medie sub care are loc cristalizarea este:

$$\Delta c = \frac{c_i + c_e}{2} (mol/m^3) \quad (6)$$

Folosirea forței motrice mediată aritmetic este justificată de faptul că la echilibru concentrația hidroxilapatitei poate fi considerată zero și căderea concentrației pe înălțimea stratului fix este lineară.

S-a considerat că trei măsurători la suprasaturații diferite și la *p*H variabil în interiorul a 0,5 unități sunt suficiente pentru a calcula parametrii cinetici ai procesului. Rezultatele semnificative, conform obiectivului propus, sunt prezentate în tabelul 1.
Ecuațiile emiprice care corelează viteza de creștere în funcție de suprasaturație au forma:

$$\dot{l} = k_1 \Delta c^n \quad (7)$$

Un program de calcul a permis linearizarea ecuației (7) în forma logaritmică și calculul constantei de viteză $k_1$ și a exponentului cinetic *n*. După cum se observă din tabelul 1, datele experimentale au fost grupate în trei categorii în funcție de *p*H soluției epuizate (*p*H > 9; 9 < *p*H > 8 și *p*H < 8). În tabelul 2 sunt prezentați parametrii cinetici calculați pe baza rezultatelor experimentale. Datele tabelului 2 arată parametrii cinetici complet diferiți la *p*H > 8 și *p*H < 8. Cinetica diferită a procesului în funcție de *p*H este datorată, probabil, fazei solide recristalizate la suprafața peletelor.

**Tabelul 1**

PARAMETRII DE FUNCȚIONARE AI INSTALAȚIEI DE LABORATOR ȘI VITEZA EXPERIMENTALĂ DE CREȘTERE A CRISTALELOR

| Nr. crt. | *p*H soluției decontaminate | Concentrația, mg/l | | Suprasaturația $c$, mol/m$^3$ | Viteza de creștere, $\dot{l}$, m/h x $10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | inițială | finală | | |
| 1 | 9,5 | 5,3 | 2,5 | 0,042 | 5,0 |
| 2 | 9,7 | 18,7 | 8,7 | 0,310 | 30,2 |
| 3 | 9,6 | 37,9 | 20,8 | 0,148 | 17,9 |
| 4 | 8,9 | 4,9 | 2,5 | 0,039 | 4,2 |
| 5 | 8,9 | 18,2 | 11,0 | 0,160 | 12,8 |
| 6 | 8,5 | 39,2 | 21,7 | 0,327 | 30,9 |
| 7 | 8,0 | 4,9 | 3,6 | 0,045 | 2,21 |
| 8 | 7,6 | 17,8 | 9,2 | 0,145 | 15,3 |
| 9 | 7,9 | 38,6 | 20,3 | 0,316 | 32,5 |

La *p*H > 8 faza solidă recristalizată este hidroxilapatita, confirmată și de difractogramele probelor precipitate separat la aceste valori ale *p*H. La *p*H mai mic de 8,0, probabil, faza solidă este $CaHPO_4$, însă confirmarea acestei supoziții pe baza difractogramelor precipitatelor separate la acest *p*H nu poate fi extinsă la stratul superficial cristalizat la suprafața peletelor. Totuși, recalcularea datelor cinetice și interpretarea cineticii pe baza ecuației (7), în ipoteza că faza solidă recristalizată este $CaHPO_4$, a dus la valorile din tabelul 3.

**Tabelul 2**

PARAMETRII ECUAȚIEI (7). FAZA SOLIDĂ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

| Valoarea *p*H | Constanta de viteză, $k_1$(m3$^{n+1}$ x h x mol$^{-n}$) | Exponentul cinetic, $n$ |
|---|---|---|
| > 9,0 | 9,3 x $10^{-6}$ | 0,912 |
| 8,0 - 9,0 | 8,0 x $10^{-6}$ | 0,927 |
| < 8,0 | 1,8 x $10^{-5}$ | 1,403 |

**Tabelul 3**

PARAMETRII ECUAȚIEI (7). FAZA SOLIDĂ $CaHPO_4$

| Valoarea *p*H | Constanta de viteză, $k_1$ | Exponentul cinetic, $n$ |
|---|---|---|
| < 0,8 | 2,7 x $10^{-6}$ | 1,405 |

Mecanismul creşterii cristalelor pe suport granular, similare cu creşterea monocristalului, implică mai multe etape: difuzia în filmul de lichid, adsorbţia la suprafaţă, difuzia la suprafaţă, reacţia chimică etc. Pentru majoritatea proceselor de cristalizare difuzia în filmul de lichid este determinată de viteză. Calculul coeficientului de transfer de masă din ecuaţia:

$$\dot{I} = k_m V_m \Delta_c \qquad (8)$$

propusă pentru procesul difuzional, pe baza relaţiilor criteriale [4], a dus la datele din figura 1, unde sunt figurate şi punctele determinate pe cale experimentală.

Se observă că există ca la $pH < 8$, când recristalizează $CaHPO_4$, o concordanţă relativ bună între datele experimentale şi cele calculate în ipoteza controlului difuzional al creşterii cristalelor, în ciuda faptului că, depozitul de $CaHPO_4$ se formează la suprafaţa hidroxilapatitei şi o energie suplimentară ar trebui consumată pentru acomodarea reţelelor cristaline. În ceea ce priveşte recristalizarea hidroxilapatitei, există o discrepanţă între datele experimentale şi cele teoretice, adică mecanismul transportului difuzional la suprafaţa cristalelor este fals. Dacă se ia în consideraţie faptul că hidroxilapatita cristalizează numai dacă în soluţia suprasaturată se formează precursorii acestei faze, este evident că mecanismul cristalizării hidroxilapatitei este diferit şi că, după toate probabilităţile, creşterea are loc prin aglomerarea clusterilor la suprafaţă. Viteza de creştere măsurată experimental, mai mare decât cea teoretică, vine în sprijinul acestei ipoteze.

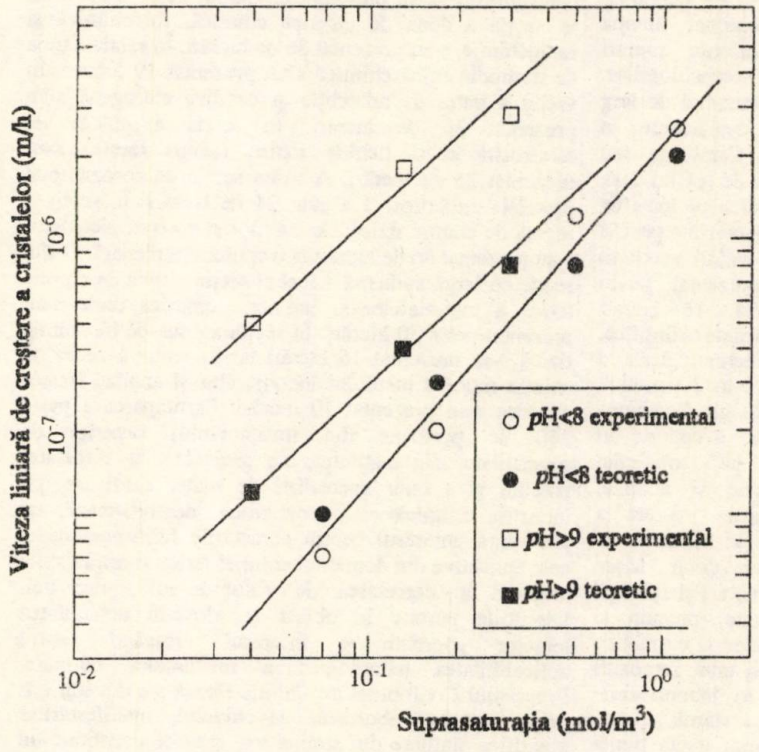



Fig. 1. Corelarea datelor experimentale

## Concluzii

A fost analizată posibilitatea eliminării ionului $PO_4^{3-}$ din ape reziduale printr-un proces de creştere la suprafaţa peletelor. S-a determinat pe cale experimentală cinetica creşterii peletelor în intervalul de pH 8-10 şi a fost sugerat un mecanism de creştere în concordanţă cu faza solidă recristalizată.

## Notaţii

$c_i$ - concentraţia $PO_4^{3-}$ la intrare;
$c_e$ - concentraţia $PO_4^{3-}$ la ieşire;
$\Delta_c$ - suprasaturaţia;
$\dot{I}$ - viteza de creştere;
$k_1$ - constanta vitezei de creştere;
$n$ - exponentul cinetic;
$m_H$ - masa de hidroxilapatită;
$q_1$, $q_2$ - debitele soluţiilor;
$k_m$ - coeficient de transfer de masă;
$V_m$ - volum molar.

## Bibliografie

1. HAMMER, M. J., Water and waste water technology, Wiley, New York, 1986
2. BOWKER, R.P.G. şi STENSEL, H.D., Phosphorus removal from waste water, Noyes Data Corp., New Jersey, 1990
3. SECKLER, M.M., Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed, Ph. D. Thesis Delft University, 1994
4. OHARA, M. şi REID, R.C., Modeling Crystal growth rates from Solutions Prentice Hall, Engflewood Cliffs N.J., 1973

Intrat în redacţie: 27 II 1996

# Cronică

## AL IV-lea SIMPOZION INTERNAȚIONAL "BIOTEHNOLOGIILE AZI ȘI MÂINE"

Cea de a IV-a ediție a Simpozionului Internațional "Biotehnologiile azi și mâine", organizat în perioada 26-27 septembrie 1996 de către BIOTEHNOS, și-a deschis lucrările în cadrul festiv sub președenția prof. dr. Ioan Mânzatu, fiind onorat de prezența unor specialiști marcanți din domenii interesate și a unor personalități de prestigiu din țară și străinătate. Între aceștia s-au aflat Ministrul Cercetării și Tehnologiei domnul prof. dr. ing. Doru D. Palade, reprezentanți ai Ambasadelor Federației Ruse, Cehiei, Italiei, reprezentanți ai Guvernului, directori din diferite ministere sau a unor prestigioase instituții de cercetare, cadre universitare. Pe parcursul celor două zile, Simpozionul a polarizat atenția cercetătorilor și specialiștilor din diferite ramuri științifice implicate în dezvoltarea biotehnologiilor. Lucrările susținute în plen au cuprins tematici de larg interes științific, vizând activitățile desfășurate în institute de faimă științifică precum Cambrige sau Grenoble, alături de care s-au aflat școlile de la Cluj, Iași, Timișoara, București și Chișinău. Gruparea pe tematici de cercetare a condus la desfășurarea lucrărilor pe trei secțiuni ale Simpozionului. Astfel în cadrul secțiunii "Fundamentele biotehnologiilor" s-au prezentat, fie în limba engleză, fie în limba română, 16 lucrari caracterizate prin transparență și rigurozitate științifică. Secțiunea "Dezvoltări și aplicații ale biotehnologiilor" a reunit prezentarea a 23 lucrări, divizate în 2 tematici: valorificare fitomasă; fito-agro-biotehnologii. Secțiunea "Infra-și suprastructura biotehnologiilor" a cuprins un număr de 32 comunicări, grupate pe tematicile: bioinformatică și automatizări; metode și analize; biofarmaceutice și cosmetice. Secțiunea de "Postere" a reunit 70 de lucrări sugestiv redate în formele de expunere adoptate. Participanții la cele două "Mese rotunde", au dezbătut probleme fundamentale și aplicații posibile ale apelor structurate (activate) precum și perspective ale bioproduselor farmaceutice și cosmetice obținute de BIOTEHNOS. Amenajarea unei Expoziții cuprinzând produse recent obținute în laboratoarele proprii, însoțite de pliante și broșuri, a stârnit un viu interes. Ca impresie generală, s-a detașat înalta ținută profesională și rigurozitate în modul de abordare a lucrărilor prezentate, perspectiva lor din punct de vedere al rezultatelor concrete, precum și implicarea altor specialiști de la ICCF, ICECHIM, Institutul de Biologia Dezvoltării, Institutul de Biologie, CERPI, ș.a., în colaborările cu BIOTEHNOS. Se poate afirma că lucrările simpozionale au reprezentat un autentic moment de bilanț științific și tehnic de evaluare a creativității tehnologice precum și de perspective certe ale direcțiilor de dezvoltare în acest domeniu prioritar al științei și tehnologiei românești, incluzându-se și noua fabrică biotehnologică pe care o ridică în prezent, S.C. BIOTEHNOS S.A. în asociere cu S.C. TEHMAN S.R.L.

Raluca Christof

## A VIII-a CONFERINȚĂ DE CHIMIE FIZICĂ

Între 25 și 27 septembrie 1996 s-au desfășurat la București lucrările celei de-a VIII-a Conferințe de Chimie Fizică, manifestare științifică devenită tradițională, organizată de Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" al Academiei Române, Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Chimie din Universitatea București și Secția de Chimie Fizică a Societății de Chimie din România. În cadrul celor zece secții de comunicări, care acoperă cu prisosință întregul domeniu al chimiei fizice, s-au prezentat peste 250 de comunicări și două prelegeri plenare. Astfel în prima secție de chimie cuantică, legătură chimică și structură moleculară, având audiența cea mai mare în rândul cercetătorilor, s-au prezentat un număr de 50 de lucrări. În secția a doua de cinetică chimică, fotochimică și radiochimie, s-au prezentat 36 de lucrări. În secția a treia de termodinamică chimică s-au prezentat 19 lucrări. În secția a patra de adsorbție și cataliză eterogenă s-au prezentat 30 de lucrări. În secția a cincea de electrochimie și lichide ionice (săruri topite) s-au prezentat 25 de lucrări. A șasea secție de coroziune și protecție anticorosivă a avut 24 de lucrări. În secția a șaptea de chimie fizică a coloizilor și macromoleculelor s-au prezentat 36 de lucrări și o conferință plenară. O altă secție cu largă audiență a fost și secția a opta de chimie fizică a materialelor și inginerie chimică unde s-au prezentat peste 30 lucrări. În secția a noua de biochimie fizică s-au prezentat 15 lucrări iar în secția a zecea de chimie fizică a mediului înconjurător și analize fizico-chimice s-au prezentat 10 lucrări. Participarea a peste 260 de persoane din învățământul superior de specialitate, din institutele de proiectare și cercetare, precum și a unor specialiști de înaltă calificare din industria chimică și petrochimică, demonstrează, cu prisosință, interesul pentru cercetările fundamentale și cele aplicative din domeniul chimiei fizice și implicațiile acestora în cercetarea de viitor a mileniului trei. Discuțiile purtate la obiect au dovedit actualitatea temelor abordate și interesul crescând pentru aplicabilitatea tehnologică a rezultatelor obținute. Programul Conferinței de Chimie Fizică s-a dovedit a fi prin tematica abordată, la nivelul manifestărilor științifice similare din străinătate, ceea ce constituie un imbold pentru cercetătorii implicați în această diversitate de teme de cercetare. Conferința de Chimie Fizică a încurajat în mod deosebit participarea a peste 60 de tineri cercetători sub 35 de ani care au primit materialele conferinței gratuit. La conferință au participat și cercetători din Canada, SUA, Mexic, Egipt și Republica Moldova. Considerăm că scopurile majore ale conferinței au fost realizate. Nu putem încheia această succintă cronică fără a aminti că buna desfășurare și organizare cu succes a lucrărilor conferinței ar fi fost imposibilă fără sponsorizarea și contribuția financiară a următorilor: United States Air Force, European Office of Aerospace Research and Development (Londra, UK), International Standard 2000 - SRL București, S.C. Carbid Fox S.A. Târnăveni, S.C. Chimopar S.A. București, AECTRA - Agrochemicals, București, cărora le adresăm și pe această cale mulțumirile noastre.

D. Marchidan

# CONVENȚIA PRIVIND INTERZICEREA ARMELOR CHIMICE VA INTRA ÎN VIGOARE LA *29 APRILIE 1997*

*Convenția privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora* a fost adoptată la 3 septembrie 1992, în cadrul Conferinței pentru dezarmare de la Geneva, după 12 ani de negocieri intense. După aprobarea, în același an, de către Adunarea Generală ONU, aceasta a fost deschisă pentru semnare, la 13 ianuarie 1993, la Paris.

*Convenția* reprezintă primul tratat de dezarmare cu vocație universală, care vizează eliminarea unei întregi categorii de arme de distrugere în masă, sub un strict control internațional, reprezentând un real progres pentru securitatea regională și globală.

Așa cum se precizează în articolul I, obiectivul de bază al Convenției este interzicerea generală a tuturor armelor chimice. *Convenția* interzice atât folosirea acestor arme, cât și dezvoltarea, producerea, dobândirea, stocarea și transferarea lor.

De asemenea, *Convenția* prevede obligațiile statelor de a distruge armele chimice proprii aflate pe teritoriile lor, pe cele abandonate pe teritoriul altor state, cât și instalațiile de producere a armelor chimice. În plus, statele părți se angajează să nu utilizeze, ca mijloace de război, substanțele destinate combaterii dezordinilor publice.

Pentru a preveni folosirea unor substanțe în scopurile armelor chimice, fără însă a stânjeni utilizarea acestora în activități neinterzise, *Convenția* stabilește un regim global de supraveghere internațională, prin declarații privind activitățile de producere, prelucrare, consum, import-export a trei categorii de substanțe toxice și precursori ai acestora, ca și prin inspecții internaționale la instalațiile care produc astfel de substanțe.

În acest sens, *Convenția* este tratatul internațional care implică în cel mai înalt grad industria, desigur cea chimică.

Principala responsabilitate a industriei chimice este de a nu se implica în producerea armelor chimice, respectiv de a produce, prelucra, consuma, stoca substanțele cuprinse în listele anexă numai în scopuri neinterzise și în cantități conforme acestor scopuri.

Societățile comerciale au obligația de a transmite, la termen, declarațiile inițiale și anuale privind substanțele chimice și instalațiile relevante, atât pentru activitățile desfășurate în anul precedent, cât și pentru cele preconizate pentru anul următor.

În sfârşit, acestea au obligaţia de a asigura accesul inspectorilor internaţionali la instalaţii, precum şi condiţiile necesare desfăşurării inspecţiilor.

*Convenţia privind interzicerea armelor chimice* este benefică industriei chimice.

În acelaşi timp, ea va promova comerţul internaţional în domeniul substanţelor chimice, prin reducerea barierelor de control al schimburilor comerciale între statele părţi la aceasta.

*Convenţia* prevede, de asemenea, o procedură pentru a stabili dacă o firmă a fost sau nu implicată în activităţi ilicite, ea asigurând astfel protecţie împotriva unor acuzaţii nefondate privind desfăşurarea de activităţi legate de armele chimice.

În sfârşit, *Convenţia* oferă industriei posibilitatea de a demonstra adeziunea sa la realizarea măsurilor de dezarmare, la întărirea stabilităţii şi securităţii la nivel regional şi global, la dezvoltarea cooperării şi promovarea unor raporturi bazate pe încredere între state.

Pentru realizarea obiectivelor şi scopurilor *Convenţiei* şi pentru asigurarea aplicării prevederilor acesteia, la Haga (Olanda), va funcţiona Organizaţia pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC).

Pentru a pune bazele viitoarei organizaţii şi pentru a elabora procedurile tehnice necesare implementării *Convenţiei*, în februarie 1993 şi-a început activitatea Comisia Pregătitoare a Organizaţiei, a cărei preşedinţie o deţine în prezent România, prin ambasadorul ei la Haga, domnul Marin Buhoară.

Comisia Pregătitoare a finalizat deja o serie de măsuri importante pentru aplicarea *Convenţiei*. Perioada de 6 luni până la intrarea în vigoare a acesteia rămâne, prin importanţa deciziilor ce trebuie adoptate şi a măsurilor ce vor fi întreprinse, determinantă pentru pregătirea aplicării prevederilor *Convenţiei*.

Prima conferinţă a statelor părţi va avea loc la Haga, la 30 de zile după data intrării în vigoare a *Convenţiei* şi va aproba toate detaliile importante pentru aplicarea în cele mai bune condiţiuni a prevederilor acestui tratat cu vocaţie universală.

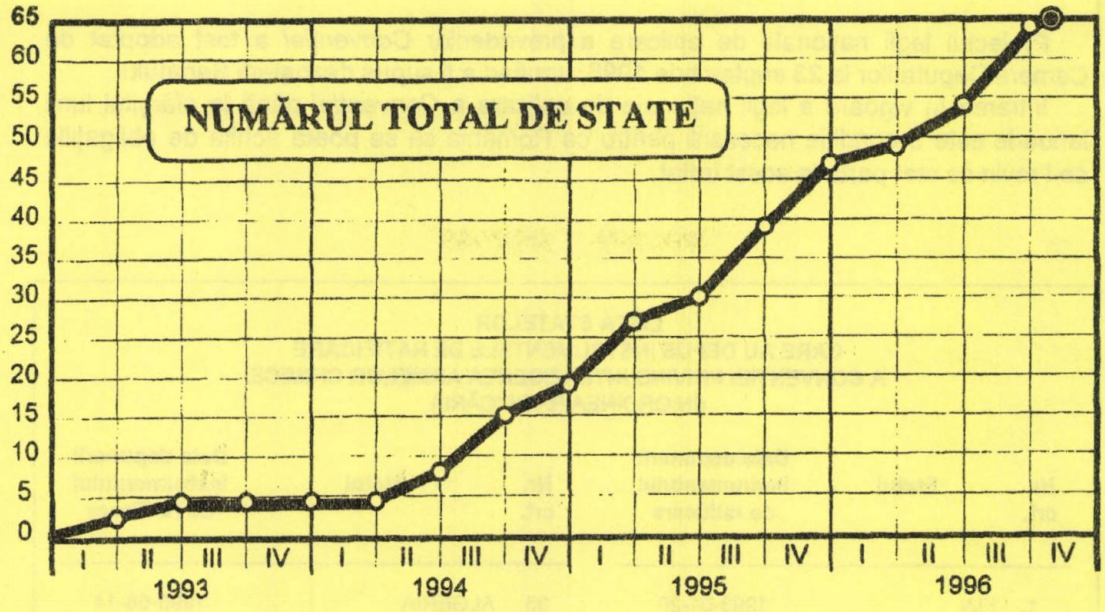
În articolul VII al *Convenţiei*, referitor la măsurile naţionale de aplicare, se prevede ca fiecare stat parte să acţioneze pentru a se achita de obligaţiile ce-i revin şi să desemneze o *autoritate naţională*, care să asigure aplicarea, pe plan naţional, a prevederilor *Convenţiei*, precum şi legătura cu OIAC şi cu alte state părţi.

Agenţia Naţională de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice (ANCESIAC) este organul de specialitate al Guvernului României care supraveghează şi coordonează, prin Direcţia de control al interzicerii armelor chimice, toate activităţile privind aplicarea prevederilor *Convenţiei* şi ale legii naţionale.

ANCESIAC asigură aplicarea regimului de control privind producerea, folosirea, importul şi exportul substanţelor chimice toxice şi precursorilor acestora, astfel încât activităţile respective să se desfăşoare numai în scopuri permise. De asemenea, ea reprezintă România, în calitate de autoritate naţională în relaţiile cu OIAC şi cu autorităţile naţionale similare din alte ţări.

În articolul XXI al *Convenţiei* se precizează că aceasta va intra în vigoare la 180 de zile după data depunerii la secretarul general al Organizaţiei Naţiunilor Unite a celui de-al 65-lea instrument de ratificare.

Până în prezent 160 de state au semnat *Convenţia*. Depunerea instrumentelor de ratificare a demarat în 1993, desfăşurându-se la început în ritm lent, apoi, de la mijlocul anului 1994 într-un ritm mai rapid.




La 31 octombrie 1996, Ungaria a depus, la secretarul general ONU, instrumentele de ratificare a Convenției, devenind astfel cel de-al 65-lea stat care a întreprins acest demers.

***Convenția privind interzicerea armelor chimice va intra, deci, în vigoare la data de 29 aprilie 1997.***

Între statele care au contribuit la atingerea pragului de 65 ratificări, ce determină intrarea în vigoare a *Convenției*, se remarcă prezența a două membre ale Consiliului de Securitate ONU, Franța și Marea Britanie, a multor state cu industrie chimică puternic dezvoltată cum ar fi Germania, Italia, Olanda, Spania, Japonia, dar și absența celor două state care au declarat că dețin stocuri de arme chimice, SUA și Federația Rusă.

Există totuși speranța că, în perioada de aproape 6 luni până la intrarea în vigoare a *Convenției* și aceste state să depună instrumentele de ratificare astfel încât să obțină statutul de stat parte la tratat încă din primul moment al aplicării sale. Întârzierea acestui demers de către SUA și Federația Rusă ar reduce drastic rolul și importanța *Convenției*, transformând-o dintr-un tratat general de dezarmare, într-un tratat de neproliferare.

La conferința de presă organizată la Haga la 1 noiembrie 1996, cu prilejul depunerii celui de al 65-lea instrument de ratificare a *Convenției privind interzicerea armelor chimice*, președintele Comisiei Pregătitoare OIAC, ambasadorul României în Olanda, domnul Marin Buhoară, a subliniat importanța acestui moment în contextul activităților ce trebuie finalizate până la intrare în vigoare a tratatului.

România a semnat *Convenția* în prima zi de la deschiderea pentru semnare (13 ianuarie 1993), a ratificat-o în 9 decembrie 1994 și a depus instrumentele de ratificare la 15 februarie 1995, fiind al 25-lea stat care a întreprins acest demers.

Prin toate activitățile desfășurate până în prezent, România s-a angajat ferm pe calea aplicării *Convenției privind interzicerea armelor chimice*.

ANCESIAC, cu sprijinul Direcției generale strategia industriei chimice și petrochimice din Ministerul Industriilor, a desfășurat activități de pregătire a agenților economici din industria chimică, precum și a altor autorități publice implicate în aplicarea prevederilor *Convenției*.

Proiectul legii naţionale de aplicare a prevederilor *Convenţiei* a fost adoptat de Camera Deputaţilor la 23 septembrie 1996, urmând a fi supus dezbaterii Senatului.

Intrarea în vigoare a legii naţionale de aplicare a *Convenţiei* până la sfârşitul lunii ianuarie este o condiţie necesară pentru ca România să se poată achita de obligaţiile ce-i revin ca stat parte la acest tratat.

**LISTA STATELOR**
**CARE AU DEPUS INSTRUMENTELE DE RATIFICARE**
**A CONVENŢIEI PRIVIND INTERZICEREA ARMELOR CHIMICE**
(ÎN ORDINEA RATIFICĂRII)

| Nr. crt. | Statul | Data depunerii instrumentului de ratificare | Nr. crt. | Statul | Data depunerii instrumentului de ratificare |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | FIJI | 1993-01-20 | 33. | ALGERIA | 1995-08-14 |
| 2. | MAURITIUS | 1993-02-09 | 34. | AUSTRIA | 1995-08-17 |
| 3. | SEYCHELLES | 1993-04-07 | 35. | POLONIA | 1995-08-23 |
| 4. | SUEDIA | 1993-06-17 | 36. | ECUADÓR | 1995-09-06 |
| 5. | NORVEGIA | 1994-04-07 | 37. | AFRICA DE SUD | 1995-09-13 |
| 6. | AUSTRALIA | 1994-05-06 | 38. | JAPONIA | 1995-09-15 |
| 7. | ALBANIA | 1994-05-11 | 39. | CANADA | 1995-09-26 |
| 8. | MALDIVE | 1994-05-31 | 40. | ARGENTINA | 1995-10-02 |
| 9. | COOK (Insulele) | 1994-07-15 | 41. | SLOVACIA | 1995-10-27 |
| 10. | SPANIA | 1994-08-03 | 42. | EL SALVADOR | 1995-10-30 |
| 11. | BULGARIA | 1994-08-10 | 43. | GEORGIA | 1995-11-27 |
| 12. | GERMANIA | 1994-08-12 | 44. | NAMIBIA | 1995-11-27 |
| 13. | SRI LANKA | 1994-08-19 | 45. | ITALIA | 1995-12-08 |
| 14. | MEXIC | 1994-08-29 | 46. | CÔTE D'IVOIRE | 1995-12-18 |
| 15. | TURKMENISTAN | 1994-09-29 | 47. | MAROC | 1995-12-28 |
| 16. | URUGUAY | 1994-10-06 | 48. | REP. CEHĂ | 1996-03-28 |
| 17. | PARAGUAY | 1994-12-01 | 49. | BRAZILIA | 1996-03-13 |
| 18. | LESOTHO | 1994-12-07 | 50. | PAPUA-NOUA GUINEE | 1996-04-17 |
| 19. | GRECIA | 1994-12-22 | 51. | MAREA BRITANIE | 1996-05-13 |
| 20. | TADJIKISTAN | 1995-01-11 | 52. | ETIOPIA | 1996-03-15 |
| 21. | MONGOLIA | 1995-01-17 | 53. | COSTA RICA | 1996-05-31 |
| 22. | ARMENIA | 1995-01-27 | 54. | IRLANDA | 1996-06-24 |
| 23. | FINLANDA | 1995-02-07 | 55. | REP. MOLDOVA | 1996-07-08 |
| 24. | OMAN | 1995-02-08 | 56. | BELARUS | 1996-07-11 |
| **25.** | **ROMÂNIA** | **1995-02-15** | 57. | CHILE | 1996-07-12 |
| 26. | FRANŢA | 1995-03-02 | 58. | NOUA ZEELANDĂ | 1996-07-15 |
| 27. | ELVEŢIA | 1995-03-10 | 59. | LETONIA | 1996-07-23 |
| 28. | CROAŢIA | 1995-05-23 | 60. | UZBEKISTAN | 1996-07-23 |
| 29. | MONACO | 1995-06-01 | 61. | ARABIA SAUDITĂ | 1996-08-09 |
| 30. | OLANDA | 1995-06-30 | 62. | INDIA | 1996-09-03 |
| 31. | DANEMARCA | 1995-07-13 | 63. | PORTUGALIA | 1996-09-12 |
| 32. | PERÚ | 1995-07-20 | 64. | CAMERUN | 1996-06-16 |
| | | | 65. | UNGARIA | 1996-10-31 |

VIORICA PARASCHIVESCU, GHEORGHE IONESCU, ALEXANDRU DUCA

# Transportori de oxigen cu cobalt (II)

## II. Studiu cinetic

Într-o lucrare anetrioară s-au făcut referiri la transportorii de $O_2$, la fixarea și eliberarea $O_2$ în și din complecși ai Co(II) cu amoniac și etilendiamina [1].

Reversibilitatea aproape totală a sistemului [2]:

$$[en_3Co\ O_2\ Co\ en_3]^{4+} \longrightarrow 2[Co\ en_3)^{2+} + O_2$$

în condițiile de lucru ($T$ = 298 K, etanșeitate, agitare) a putut fi studiată și prin linearizarea funcției $\Delta X$ (div) - t (min) pentru curbele cinetice de fixare și eliberare a $O_2$ [1, 3, 4].

Interpretarea cinetică a fixării și eliberării $O_2$ în complexul $[Co\ en_3]^{2+}$ și respectiv din aductul $[en_3Co\ O_2\ Co\ en_3]^{4+}$ a dus la următoarele observații (fig. 1):

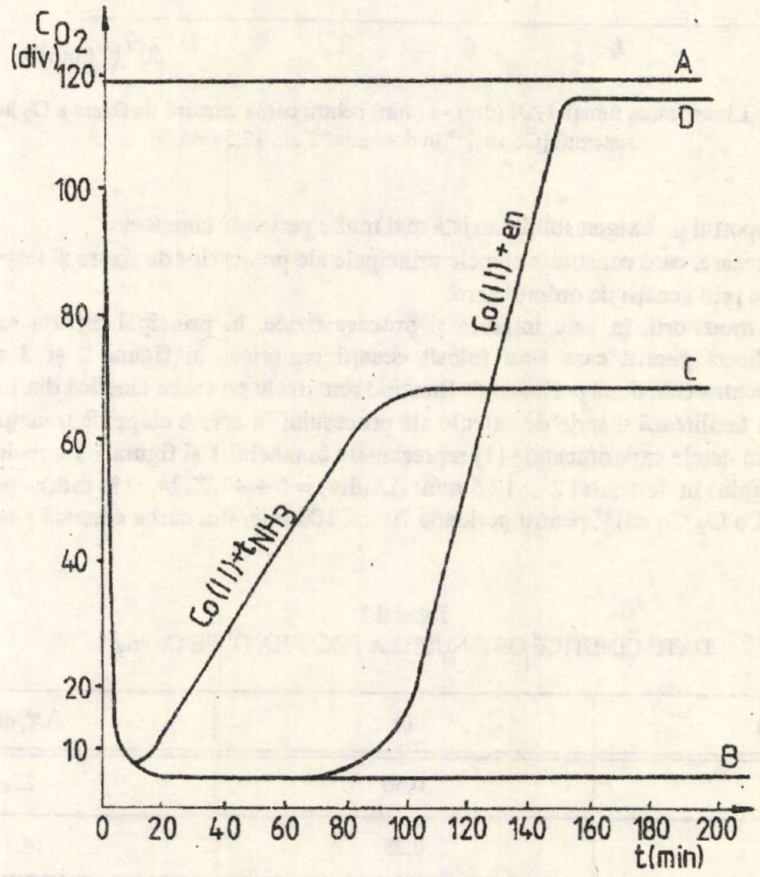



Fig. 1. Reversibilitatea transportorilor de oxigen cu Co(II):
*A* - apă saturată cu aer, tampon amoniacal saturat cu aer complex saturat cu aer; *B* - apă fără $O_2$; *C* și *D* = transportori de oxigen. Concentrațiile soluțiilor de lucru 1 M

Conf.dr.chim. VIORICA PARASCHIVESCU, ing. GHEORGHE IONESCU și prof.dr.doc. ALEXANDRU DUCA, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

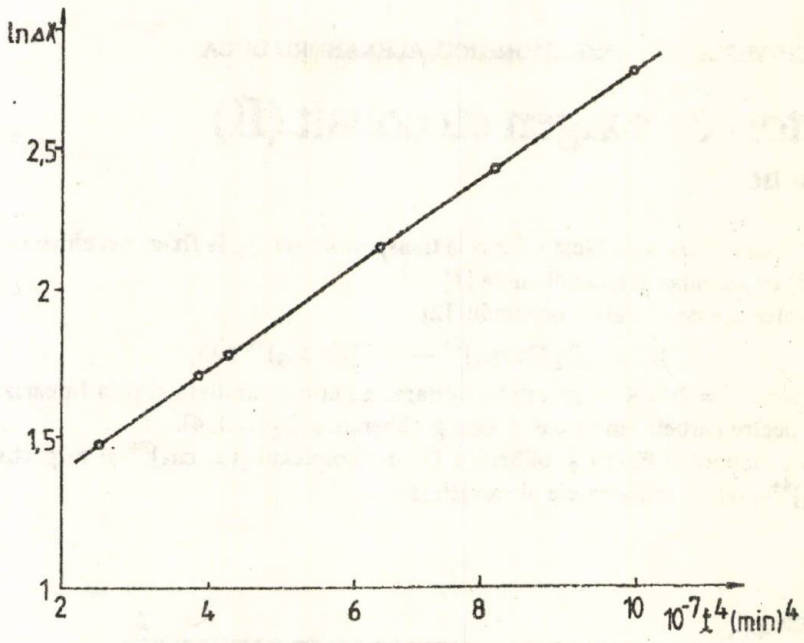



Fig. 2. Linearizarea funcției ΔX (div) - *t* (min) pentru curba cinetică de fixare a $O_2$ în sistemul $[Co\ en_3]^{2+}$ în domeniul 2 ..... 12,5 min

- pentru transportul de oxigen studiat există mai multe perioade cinetice;
- porțiunile lineare, care constituie etapele principale ale proceselor de fixare și respectiv eliberarea de $O_2$, pot fi descrise prin ecuații de ordinul zero;
- perioadele tranzitorii, în care intervin și procese fizice, în principal difuzia oxigenului, au o cinetică mai complicată pentru care s-au folosit ecuații emiprice. În figura 2 și 3 sunt prezentate diagramele lineare pentru cele două perioade de tranziție remarcate pe curba cinetică din figura 1.
- linearizarea facilitează o serie de calcule ale procesului în aceste etape de tranziție și de aceea o considerăm utilă. Din datele experimentale [1] reprezentate în tabelul 1 și figura 1 s-a realizat linearizarea funcției $\Delta X$(div) - *t*(min) în domeniul 2 ....12,5 min: $\Delta X$(div) = 5 + 47,72 1/t, (*t* în min);- pentru eliberarea $O_2$ din aductul $[en_3Co\ O_2\ Co\ en]^{4+}$ pentru perioada 70 ..... 100 min, din curba cinetică s-au obținut datele din tabelul 2.

**Tabelul 1**

DATE CINETICE OBȚINUTE LA FIXAREA $O_2$ PE $Co\ en_3^{2+}$

| *t*, min | 1/*t* | $\Delta X$, div |
|---|---|---|
| 2 | 0,50 | 25 |
| 3,5 | 0,28 | 14,5 |
| 5,5 | 0,18 | 10 |
| 8,5 | 0,12 | 7 |
| 10 | 0,1 | 6 |
| 12,5 | 0,08 | 5 |

**Tabelul 2**

DATE CINETICE OBȚINUTE LA ELIBERAREA $O_2$ DIN $[en_3Co\ O_2\ Co\ en_3]^{4+}$

| $\Delta X$, div | $t$, min | $\ln \Delta X$ | $10^{-7} \cdot t^4$ (min)$^4$ |
|---|---|---|---|
| 4,5 | 70 | 1,500 | 2,401 |
| 6,0 | 80 | 1,792 | 4,096 |
| 7,0 | 85 | 1,946 | 5,220 |
| 9,0 | 90 | 2,197 | 4,561 |
| 12,0 | 95 | 2,485 | 8,145 |
| 17,0 | 100 | 2,833 | 10,000 |

- în scopul linearizării porțiunii crescătoare parabolice au fost stabilite coordonatele lui $\Delta X$(div) - $t^4$(min)$^4$. Ecuația dreptei:

$$\ln \Delta X = 1{,}5 + 7{,}04 \cdot 10^{-7} \cdot t,\ (t \text{ în min})$$

este prezentată în figura 3.

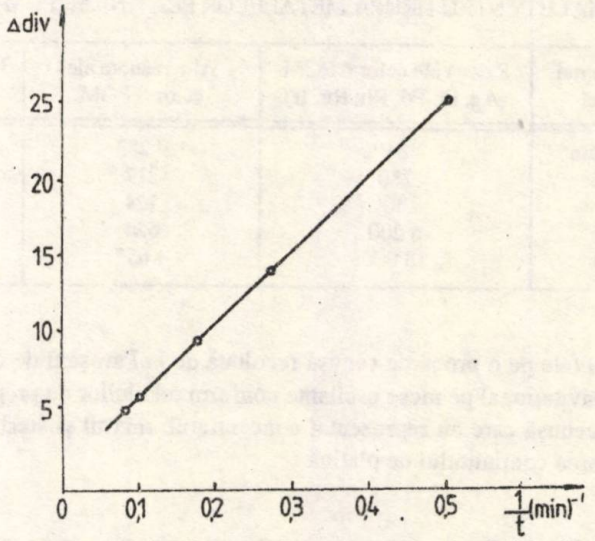



Fig. 3. Linearizarea funcției $\Delta X$(div) - $t$ (min) pentru curba cinetică de eliberare a $O_2$ din sistemul $[en_3Co\ O_2\ Co\ en_3]^{4+}$ în domeniul 70 ..... 100 min

## Concluzii

Fixarea $O_2$ are loc în compexul $[Co\ en_3]^{2+}$ într-un timp relativ mic. Eliberarea $O_2$ are loc după anumite perioade de stabilitate a aductului (40 min) și durează circa 90 min, gradul de eliberare fiind 97%. Din punct de vedere cinetic vitezele proceselor de fixare, respectiv eliberarea a $O_2$ dizolvat sunt determinate de concurența vitezelor reacției chimice și îndeosebi a fenomenelor fizice care au loc în senzorul electrochimic utilizat.

## Bibliografie

1. PARASCHIVESCU, V., DUCA, A. și IONESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 7 1996
2. AYMES, J. și PARIS, M.R., Bull. de la Soc. Chim de France, mart. -apr., II, 1980, p. 175
3. MATEI, F., PARASCHIVESCU, V. și IONESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **42**, nr. 8-9, 1991, p. 420
4. MARK, B.H. Jr. și RECHNITZ, A.G., Kinetica in Analytical Chemistry, Interscience, New York, 1980, p. 175

Intrat în redacție: 6 I 1994

# Scurte comunicări

GHEORGHIŢA JINESCU, FLORIAN AURELIAN, GHEORGHE FILIP, DAN LUBENESCU

# Consideraţii privind prezenţa platinei în cenuşile de termocentrală

Conţinutul grupei metalelor platinice (PGM) în crusta terestră este de circa 0,01 ppm [1, 2]. Chiar în depozitele considerate bogate în platină - Mercusky Reef in Transval, Africa de Sud - concentraţia PGM nu depăşeşte 10 ppm. Rezervele estimate [3] de PGM sunt prezentate în tabelul 1. Creşterea cererii de PGM a obligat la modernizarea procesării şi rafinării acestora. Alături de procedeele de precipitare clasice au fost introduse procedee hidrometalurgice noi. Acest lucru a fost semnalat de Wadsworth în lucrările prezentate la Conferinţa de Hidrometalurgie de la Atlanta [4, 5].

Cenuşile rezultate din arderea cărbunilor în termocentrale prin cantităţile depozitate (milioane tone) şi conţinutul lor în oxizi metalici pot apare ca surse de materii prime.

Scopul cercetărilor a fost de a identifica şi pune în evidenţă conţinutul de platină în cenuşile rezultate din arderea huilei din Valea Jiului şi stocate la termocentrala Paroşeni.

**Tabelul 1**

RESURSELE MONDIALE PENTRU GRUPA METALELOR PLATINICE (PGM) ÎN TONE

| Sursa | Rezerve numai de platină | Rezervele celor 6 PGM (Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) | Alte resurse ale celor 6 PGM | Total general al PGM Resurse |
|---|---|---|---|---|
| SUA | Nepublicate | 31 | 9 283 | 39 300 |
| Canada | 124 | 280 | 217 | 500 |
| Columbia | 30 | 30 | 124 | 155 |
| Rusia | 1 860 | 6 200 | 624 | 12 420 |
| Africa de Sud | 10 860 | 18 000 | 4 657 | 65 195 |

## Partea experimentală

Cercetările au fost efectuate pe o probă de cenuşă recoltată de la Paroşeni de circa o tonă. Această probă a fost prelucrată hidrogravitaţional pe mese oscilante conform tehnicilor de preparare cunoscute [6]. S-au obţinut trei fracţiuni de cenuşă care au reprezentat concentratul, mixtul şi sterilul. Aceste probe au fost analizate pentru determinarea conţinutului de platină.

## Rezultate şi discuţii

Proba cu o granulaţie de sub 0,4 mm a fost considerată optimă pentru a se prelucra pe masa oscilantă. Circa 2% din probă reprezintă fracţia + 0,4 mm.

Caracteristicile probei prelucrate au fost:

- cantitatea 986 kg umedă;
- umiditatea 10%;
- densitatea 1670 kg/m$^3$;
- densitatea în vrac 835 kg/m$^3$;
- culoare: cenuşie.

Analiza granulometrică a probei este prezentată în tabelul 2. Prelucrarea probei pe masa oscilantă a fost făcută după următorii parametrii:

- înclinarea mesei: 4°;
- alimentarea cu cenuşă: 70 kg/h;
- alimentarea cu apă: 1 m$^3$/h.

Prof.dr.ing. GHEORGHIŢA JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. FLORIAN AURELIAN, ing. GHEORGHE FILIP şi ing. DAN LUBENESCU, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Metale Rare şi Radioactive, Bucureşti

Tabelul 2

| Clasa granulometrică, mm | | Ponderea parțială, % | Ponderea cumulată, % |
|---|---|---|---|
| | + 0,315 | 6,57 | 6,37 |
| - 0,315 | + 0,2 | 5,10 | 11,44 |
| - 0,2 | + 0,1 | 17,50 | 28,97 |
| - 0,1 | + 0,063 | 13,70 | 42,67 |
| | - 0,063 | 57,33 | 100,00 |

S-au obținut următoarele rezultate:

- ponderea concentratului în alimentare: 0,12%;
- ponderea mixtului în alimentare: 0,19 %;
- ponderea sterilului în alimentare: 99,69%.

Probele astfel obținute au fost dizolvate într-un cuptor cu microunde și analizate spectrofotometric pe un aparat BAIRD ICP 2070, Sequential Plasma Emission Spectrometer.

Sensibilitatea aparatului pentru acest tip de probe nu a putut fi coborâtă sub 5 ppm. Acest lucru s-a datorat complexității probei privite din punctul de vedere al numărului de elemente prezente. Dacă probele aveau platină, acest conținut era sub 5 ppm. Toate cele patru probe - alimentare, concentratul, mixtul și sterilul - au fost măsurate și s-a găsit că în toate dacă există platină aceasta are o valoare sub 5 pp.

Pentru a simplifica matricea probei (a reduce numărul de elemente ce este conținut în probă) și a reuși măsurarea exactă a platinei, știindu-se faptul că sensibilitatea acestui aparat este de ordinul p.p.b., s-au prelucrat în continuare cele patru probe. Ele au fost supuse analizei docimazice, iar biluțele obținute au fost măsurate pentru a determina platina. Conținutul de platină găsit și raportat la fracțiile de cenușă au arătat, pentru toate probele analizate, același conținut de platină. Adică:

- conținutul platinei în concentrat: 0,010 ppm;
- conținutul platinei în mixt: 0,011 ppm;
- conținutul platinei în steril: 0,010 pp.

Concluzia care se impune este că platina, ca și celelalte elemente de urmă din cenușă, este repartizată uniform în toată masa acesteia confirmând, o dată în plus, teoria lui V. Goldschmit care arată că plantele acumulează și concentrează anumite elemente în celulele lor, în special în organele verzi. Aceste elemente nu sunt esențiale pentru speciile respective, iar concentrarea lor este total idependentă din punct de vedere al nutriției plantei. Prin procedee de evaporare, filtrare, plantele realizează în final concentrarea unui număr de elemente în straturile superioare ale solurilor.

Transformarea plantelor în cărbuni și arderea acestora concentrează în cenușă elementele de urmă prezentate inițial în plante.

Această concentrare se observă și în cazul platinei pentru care, în literatură, concentrația în scoarța terestră a grupei din care face parte - argint, platină, paladiu, rodiu, ruteniu, iridiu - este de 0,01 ppm, iar concentrația numai a platinei în cenușă este de 0,01 ppm.

Recuperarea platinei prin metode de preparare clasice a minereurilor și hidrometalurgice nu se justifică din punct de vederee al eficienței economice.

Realizarea de noi metode, procedee, privind recuperarea platinei din cenușile de termocentrală este oportună și corelată cu procedeele de recuperare a acesteia din materialele procesate uzate (de exemplu: catalizatori) constituie o modalitate eficientă de a acoperi necesarul de platină pentru economia mondială.

## Bibliografie


1. WISE, E.M., Encyclopedia of Chemical Technology, **10**, 1953
2. McDONALD, D. și HUND, L.B., A History of Platium and Its Allied Metals, Johnson Mattery & Company Limited, Londra, 1982
3. *** Productivity in platinum mining, Platin Metal Rev., **24**, nr. 4, 1980, p. 138
4. WADSWORTH, M.E., Hydrometallurgy - past, present and future Proceedings of the 3rd International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, 6-10 martie, 1983
5. FLETT, D.S., Solvent extraction in hydrometallurgy, Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice, Metallurgical Society of AIMI, Ed. by K. Ossero - Asara and Miller J.D., 1982
6. PERRY, H.R. și CHILTON, H.C., Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill International Book Company, Tokyo - Japonia, 1980


Intrat în redacție : 8.V.1996

# BIOTEHNOLOGIE

## Legături multiple ale carbonului. III

Formarea compușilor binari ai carbonului (C, H), în mod particular a hidrocarburilor lineare și a celor aromatice, decurge, cel puțin în regnul vegetal și microbian prin intermediul compușilor nesaturați. Din acest punct de vedere s-ar putea spune fără a greși că acești compuși nesaturați sunt placa turnantă a metabolismului binar și că de multe ori din această poziție pornesc drumuri deosebit de importante către metabolismele ternar și cuaternar [1]. Existența unei asemenea posibilități, ca metabolismul compușilor binari lineari și aromatici să decurgă prin intermediul unor structuri nesaturate este ilustrată de formarea în anumite biosisteme a acestor intermediari care uneori coexistă cu produșii finali, adică acei derivați saturați cărora îi suspectăm de a le fi intermediari. În acest sens deosebit de interesanți par unii alchil fenoli cu catene lungi și foarte adesea nesaturate. Din această categorie se disting: acizii alchil-salicilici, *m*-alchil fenoli, 3,5 dihidroxi-alchil-fenoli, 3,4 dihidroxi-alchil-fenoli și 2,3-dihidroxi-alchil-fenoli. Este, de asemenea, remarcabilă absența din natură din cadrul acestei clase a derivaților 2,6-dihidroxi ca și a derivaților 2,4-dihidroxi-alchil-fenolici. În fine, dar fără a epuiza, subiectul există la anumite niveluri taxonomice o mare abundență sepcifică de componente alchil-salicilice deosebit de interesante, pe care, poate le vom prezenta în paralel cu derivații din familia frutescinei. Pentru început, în cadrul prezentării noastre facem în figura 1 o prezentare a unor derivați ai rezorcinei precum și a unor *m*-alchil fenoli. Compușii din figura 1 sunt: (I)-bilobol; (II)-ginkgol; (III)-acid ginkgolic (toți trei din fructele de Ginkgo biloba); (IV)-cardol a; (V)-cardol b (ambii din fructele de Anacardium occidentalis); (VI); (VII); (VIII); (IX)-anacardioli din fructele de Anacardium occidentalis și de Semenocarpus anacardium) și (X)-acidul pentaspadonic sau pelandjanic (din exudatele lemnului de Pentaspadon motleyi). O primă observație care se impune în cazul tuturor acestor compuși, exceptându-l pe ultimul este aceea referitoare la originea acestor compuși care se găsesc în fructe fapt care impune o anumită concluzie din punct de vedere fiziologic. Este în afara oricărei discuții faptul că este vorba despre un mecanism fiziologic destul de general dacă avem în vedere faptul că biosistemele de origine au o încadrare taxonomică deosebit de variată (adică ocupă niște poziții evolutive relativ depărtate): Ginkgo biloba, Ancardium occidentalis, Semenocarpus anacardium și Pentaspadon motluyi. În privința compușilor (I), (II) și (III) se constată că din punct de vedere structural, aceștia au exact aceeași structură a catenei laterale. Așa cum indică și săgețile mici plasate deasupra grupei metil, "terminali" a catenei laterale acesta este punctul din care începe (și se propagă în sensul arătat de săgeată) sinteza poliacetilică. Trebuie de asemenea remarcat faptul că în sensul acestei interpretări pledează și repartiția grupelor oxidrilice. În fond admițând acest model de sinteză (acetogeninică), putem spune că acești compuși sunt de fapt compușii kriptofloroglucinici, deoarece gruparea alchil se leagă de un atom al inelului benzenic despre care susținem că provine dintr-o grupă CO. Între compușii (I) și (II) există o singură diferență, absența unei grupe -OH fenolice în structura ultimului, care este și ea perfect inscriptibilă în modelul sintezei acetogeninice. În schimb între compușii (II) și (III) legătura structurală este cu mult mai pronunțată. Compusul (III) are în plus față de compusul (II) o grupare -COOH, pe care o poate pierde prin decarboxilare. În aceste condițiuni compusul (III) devine în mod explicit compusul de origine al compusului (II). Ceva mai mult considerând ca minoră diferența structurală dintre compușii (I) și (II) putem admite despre compusul (III) că este compusul parental al primilor doi. În afara acestei relații genetice care face din compusul (III) un element metabolic de referință în această serie, mai putem presupune (susținem noi, în mod îndreptățit) faptul că acest compus (III) este un compus doveditor de mecanism de sinteză pentru primii doi (și nu numai). Insistăm însă în mod special asupra asocierii structurii acestor compuși cu o sinteză acetogeninică, deoarece este vorba totodată și de o dovadă a caracterului arhaic al acestui fel de sinteză a nucleului benzenic, dacă avem în vedere faptul că ea este practicată într-un taxon inferior (și totodată o fosilă vie, coniferul cu frunze). Din acest punct de vedere, al vechimii procesului de sinteză, reținem ca interesantă structura catenei în imediata vecinătate a nucleului benzenic, unde există (în toți compușii) o zonă saturată heptilică -$(CH_2)_7$-după care urmează o legătură dublă și apoi zonă finală, hexilică, -$(CH_2)_5$-$CH_3$.Că legătura dublă este relictă sistemului acetogeninic de formare a catenei alifatice nu este o problemă. Problema rămâne zona heptilică. Opinia noastră este că saturarea acestei zone are un anumit caracter interdictiv, căci dacă zona păstra caracterul poliacetilic (fie și în varianta polietanolică) sau chiar caracterul polienic ar fi fost posibilă formarea încă a unei structuri benzenice cu fireasca urmare a apariției unei structuri bifenilice. Este însă de presupus că o asemenea situație nu constituie scopul procesului sintetic (așa cum reiese din existența în fructele multor plante a unor derivați fenol alchilici). În fine, nu mai puțin interesanți apar și compușii (IV) și (V) care pot fi considerați ambii tot drept derivați kripto-floroglucinici în temeiul acelorași considerațiuni expuse anterior. Același lucru este

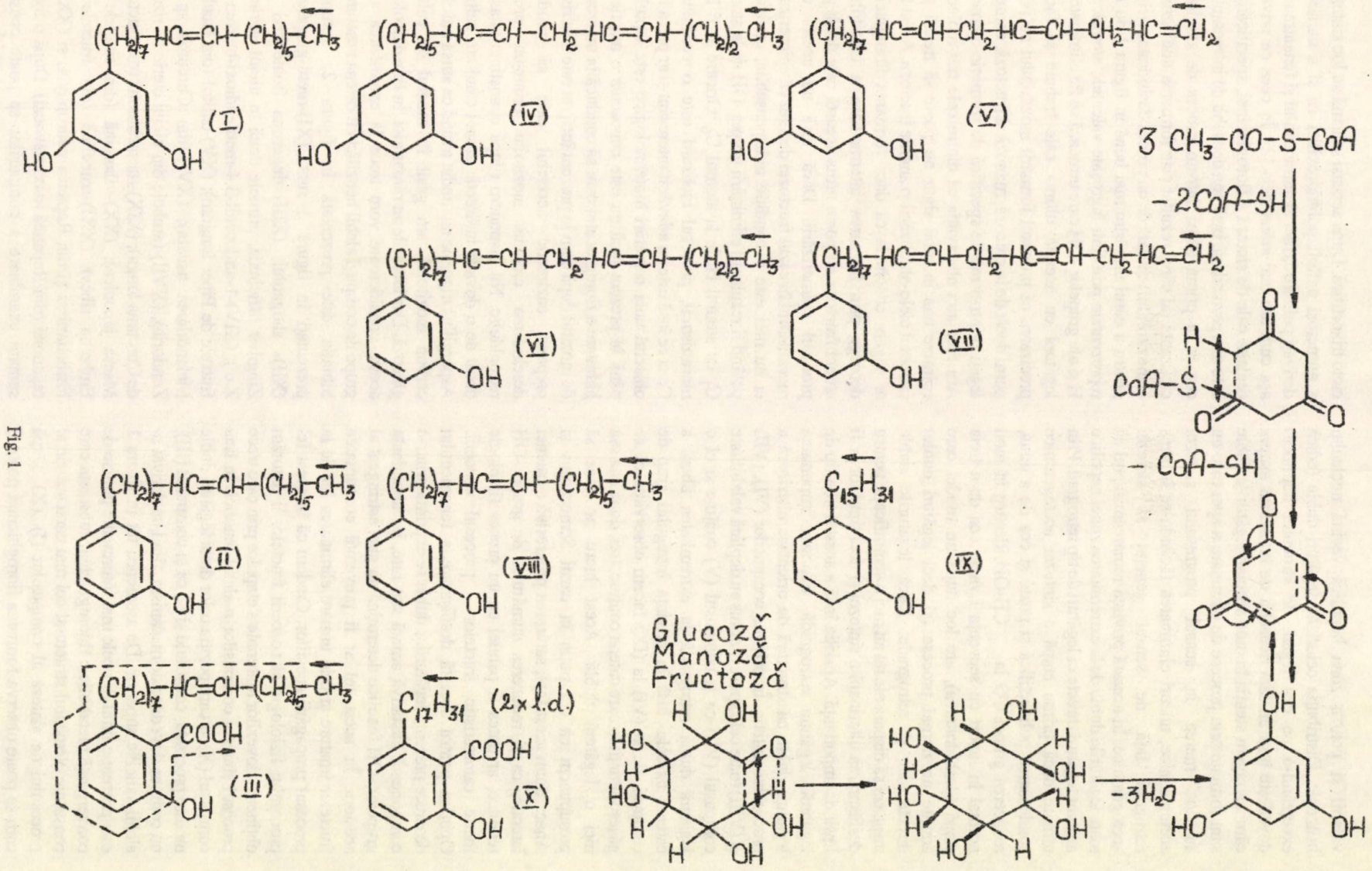

(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)
(VII)
(VIII)
(IX)
(X)
(2×l.d.)
3 CH3–CO–S–CoA
– 2CoA–SH
– CoA–SH
Glucoză
Manoză
Fructoză
–3H2O

Fig. 1

valabil și pentru zona heptilică vecină nucleului benzenic. Distribuția celorlalte legături duble (adică exceptând-o pe cea legată de structura heptilică) dovedește însă un fapt deosebit de interesant asupra căruia atragem atenția în mod special: legăturile duble sunt formate prin procese de eliminare a apei care nu au loc mereu în sensul progresului sintezei acetogeninice, uneori eliminarea făcându-se în sens retrograd față de sensul general al sintezei acetogeninice. În această privință remarcăm faptul că toate legăturile duble de la extremitatea zonei heptilice nu sunt legături directe ci legături de tip retrograd. Prin urmare dacă prima etapă a sintezei acetogeninice condensarea poliacetilică și poate și cea de a doua, reducerea grupei C=O la CH-OH, decurg în mod normal în raport cu secvența Lynen, cea de a treia etapă (deshidratarea), are loc după un model care admite nu numai procese (și deci legături duble) directe dar și retrograde. Dacă legăturile duble urmează să dispară ele nu au nici o semnificație pentru desfășurarea ulterioară a sintezei și deci tipul lor ar fi lipsit de importanță. Apariția însă a acestui nou tip de legătură, legătura retrogradă, exprimă importanța legăturii duble ca structură de orientare ulterioară a procesului sintetic. În privința compușilor (VI), (VII) și (VIII) toate cele spuse mai sus au deplină valabilitate compusul (VII) ca și compusul (V) conține și el o legătură dublă retrogradă la extremitatea liberă a catenei laterale. Însă în privința întregului grup de compuși, de la (VI) la (IX) facem observația că se găsesc situații în care catena conține, trei, două una sau nici o legătură dublă. Acest lucru ne face să presupunem că cel puțin în cazul Semecarpus și Anacardium acest fapt, saturarea progresivă a catenei laterale, ca și reducerea numărului de grupe -OH fenolice, ar putea fi paralel cu un proces fiziologic foarte caracteristic fructelor - procesul coacerii. Opinăm pentru această desfășurare a fenomenului deoarece prezența legăturilor duble se exprimă printr-o componentă gustativă amară sau iute, iar abundența grupelor -OH fenolice determină un gust astringent al acestora. În acest fel ar fi prevenită consumarea fructelor imature și prin urmare eliminarea lor de la procesul propagării speciilor. Credem că în acest fel procesului fiziologic al coacerii fructelor îi datorăm obținerea dovezilor materiale a etapelor prin care trece procesul sintezei compușilor *n*-alchil-fenolici. În fine compusul (X) în care poziția celor două legături duble nu este precizată, constituie și el, ca și compusul (III), un compus doveditor de mecanism, fiind un derivat *n*-alchil salicilic superior. De asemenea tot în figura 1 este prezentat unul din cele mai interesante puncte de convergență metabolică: fluoroglucina, substanța care constituie elementul structural cel mai caracteristic al procesului de sinteză al compușilor (I)...(X). După cum se poate observa formarea floroglucinei poate fi rezultatul a două căi. O primă cale și pe care o credem generală, este cea a condensării poliacetilice, de fapt ciclo triacetilică. După aceeași schemă au loc sintezele a numeroși naftoli polihidroxilici ca și a numeroși derivați polihidroxilici ai antracenului și fenantrenului așa cum am mai arătat deja [2]. În ceea ce privește cealaltă cale de sinteză a floroglucinei, specificăm că este una particulară, însă una deosebit de interesantă și constă în prima etapă într-un proces de aldolizare ciclizantă (al cărui rezultat este formarea unui izomer al inozitolului) urmată de un proces deshidratant triplu, pentru a cărui urmărire mai bună în figura 1 au fost reprezentate prin linii îngroșate valențele atomilor de H și ale grupelor -OH care urmează să fie eliminate. În legătură cu această ultimă cale trebuie să facem precizarea că procesul formării inozitolului nu poate porni decât de la glucoză, manoză și fructoză, compuși legați printr-o relație specifică de izomerie-epimeria. Am face aici observația că dintre cele trei molecule epimere una în mod sigur nu poate să treacă prin procesul ciclo-aldolizării și anume fructoza. Acest fapt ar sugera concluzia că dacă formarea floroglucinei decurge prin formarea intermediară a inozitolului atunci fructoza nu poate urma această cale decât prin procesul epimerizării. Dacă însă nu acesta este mecanismul în cazul fructozei desigur că epimerizarea ei nu mai este o condiție indispensabilă, ciclizarea putând fi rezultatul eliminării grupei -OH de la atomul $C_1$ cu atomul H de la atomul $C_6$. Oricare ar fi însă mecanismul, procesul ciclizării este o certitudine. Ceea ce însă este cu adevărat interesant și ar putea face obiectul unei cercetări biotehnologice este faptul că până în prezent încă nu este cunoscută o reacție de hidratare a floroglucinei care să conducă la un izomer de inozitol după cum în prezent încă nu este descris un preparat enzimatic accesibil care să producă deschiderea ciclului inozitolic printr-un proces retroaldolic. Nu dispunem (după cunoștința noastră) decât de o dovadă indirectă: atunci când am cultivat Aspergillus niger pe un mediu având ca sursă unică de carbon inozitolul, am găsit în mediul de cultură glucoză. Dar lucrurile au rămas aici. În fine dincolo de aceste considerente vom trece la examinarea altor grupe de compuși alchil benzilici cu catenă nesaturată. Situația este prezentată în figura 2. Compușii prezentați în figura 2 sunt: (XI)-metil-gingerolul; (XII)- shogaolul; (XIII)-zingerona (toate trei din Zingiber officinale, primele două în uleiul eteric de Z.o.); (XIV)-1-undecenil-3,4-metilendioxi-benzen din fructele de Piper longum); (XV)-tsilitol (din lacul de Melanorhoea usitata); (XVI)-(din Curcuma sp. și Zendoria); (XVII)-(ambele din uleiul eteric de rizomi de Curcuma longa); (XIX)-mesachinonă (din fructe de Maesa japonica); (XX)-vilangină (din fructele de Embellia ribes); (XXI)-embelină (din fructele de Embeliaribes și din Rapanea neurophyla) și (XXII)-rapanonă (din Rapanea maximowiczi). După o foarte sumară examinare a compușilor se poate constata faptul că aceștia formează în principal două grupe mari. O primă grupă conține structurile de tip *orto*-

Fig. 2

hidroxi-benzoic. Cu aceasta fiind divizibilă în două subgrupe în timp ce a doua conține compuși cu o structură parabenzo-chinonică evidentă și care sunt în același timp și acizi destul de tari (derivați ai 2,5-di-hidroxi-para-benzo-chinonei) și compuși cu proprietăți deosebite. Examinarea structurii compușilor primei grupe sugerează apartenența acestora la grupa derivaților ligninici de gradul II [3]. Dacă vor fi considerați compușii primei subgrupe, i.e. intervalul (XI)...(XV), aceștia vor putea fi considerați ca rezultând în principal dintr-un proces sintetic de tip acetogeninic al cărui început se plasează la extremitatea liberă a catenei *n*-alchilice (fapt care în cazul primilor trei compuși este marcat în figura 2 printr-o mică săgeată amplasată deasupra grupei -$CH_3$ "finale" și indicând sensul desfășurării procesului sintetic). Acestui proces îi urmează o hidroxilare în poziția 3 (adică în poziția *orto* în raport cu gruparea -OH fenolică de origine acetogeninică, aflată în poziția 4). Metilarea sau formilarea, așa cum este și normal survin ulterior. În privința primilor trei compuși sinteza acetogeninică are ca ultim punct atomul de carbon benzinic marcat prin asterisc. Distribuția pozițiilor oxigenate (grupe >CO sau >CH-OH) corespunde în mod clar succesiunii poliacetilice și același lucru este valabil pentru gruparea *p*-hidroxi-fenolică. Ceva mai mult compușii (XV) și (XI) sunt legați de un raport genetic a cărui origine decurge din secvența Lynen. Astfel spus compusul (XII) poate fi considerat produsul deshidratării compusului (XI) în maniera binecunoscută a sintezei catenei acizilor grași. De asemenea primii trei compuși, în temeiul unor considerații expuse anterior [4] pot fi considerați drept derivați kripto-alchinici, așa cum și compusul (XI) poate fi considerat kripto-alchenic. În privința ultimilor doi compuși deși modelul sintezei catenei *n*-alchilice trebuie conceput, de asemenea, în termenii sintezei acetogeninice, credem că sensul desfășurării acesteia este invers, adică începându-se de la nucleul benzenic. În acest sens pledează în acest caz nu numai imparitatea numărului atomilor de carbon al structurii catenei laterale *n*-alchilice, dar și unele argumente taxonomice speciale (i.e. existenta tot la un taxon - Piper methysticum - a grupării carboxil în poziția finală a catenei, ca și a unei structuri enol-cetonice în poziția corespunzătoare modelului Lynen). Ca și în primele trei cazuri, gruparea -OH fenolică (liberă sau derivatizată) din poziția *orto* față de cea din poziția 4 a nucleului benzenic este ulterioară, fiind rezultatul unui proces oxidrilant secundar prin care se tinde spre realizarea unei structuri de tip ligninic de gradul II (gradul de evoluție, evident). Este în lumina acestui punct de vedere (al originei acetogeninice a catenei *n*-alchilice) normal ca legăturile duble să fie considerate ca reziduale în raport cu o anumită etapă a sintezei, în care ele erau mult mai numeroase. În cazul procesului (XI) —> (XII), legătura dublă se instalează în sensul direct, ceea ce denotă un proces sintetic relativ simplu, adică lipsa unor considerațiuni structurale sintetice deosebite (exprimabile prin apariția legăturilor duble retrograde). De asemenea trebuie reținut ca fiind un fapt destul de semnificativ și cel referitor la sinteza nucleului benzenic al compușilor (XIV) și (XV) în condițiunile în care se admite o sinteză a catenei latarale în sens centrifug (adică pornindu-se de la nucleu). Deși teoretic ar fi posibil ca nucleul să nu fie de origine acetogeninic, noi credem că lucrurile nu stau astfel, ci că și sinteza acetogeninică începe cu nucleul și continuă în sens centrifug cu sinteza catenei. În cazul primilor trei compuși, acolo unde sinteza centripetă a catenei este vizibilă credem că originea acetogeninică a nucleului nu mai poate fi pusă în discuție. În fine în cadrul celei de a doua subgrupe a primei grupe de compuși apar compușii (XVI), (XVII) și (XVIII) deosebit de interesanți printr-o serie de trăsături structurale dintre cele mai semnificative. Particularitatea cea mai neobișnuită a structurii acestor compuși o constituie situația extrem de rară de a prezenta structuri benzenice la ambele extremități ale catenei alchilice (dacă bineînțeles, vom excepta situația stilbenilor naturali). Asemenea situație ridică problema succesiunii apariției acestor structuri în cursul sintezei moleculare acestor compuși. Există posibilitatea ori a formării concomitente, ori a formării succesive a celor două structuri benzenice ori, în fine, a formării moleculei pe calea unui proces de biodimerizare. În ceea ce ne privește credem că ultima variantă este cea reală deoarece toți acești compuși se formează în aceiași taxoni (Curcuma sp.) în care există atât unități ligninice în gradul I cât și în gradul II de evoluție. În aceste condițiuni când sunt prevalente structurile de gradul I apare compusul (XVIII) după cum când, din contră, prevalează structurile de gradul II apare compusul (XVI). În situația în care ambele tipuri de structuri sunt egal de posibile se formează compusul (XVII). Aceasta este o situație excepțional de rară în care, de fapt, este surprinsă trecerea de la structurile de grad I la cele de grad II în cadrul aceleiași unități taxonomice. Din punct de vedere al biochimiei evolutive este surprins unul dintre cele mai interesante momente ale evoluției biomoleculelor celor mai importante ale metabolismului ternar (C, H, O). Această serie de compuși constituie în același timp și o dovadă a faptului că gruparea fenolică -OH din poziția *para* este rezultatul procesului primar de sinteză (acetogeninică) în timp ce apariția grupării metoxilice din poziția *orto* este rezultatul unui proces de tip secundar (în cadrul căruia probabil primul proces este oxidrilarea iar cel de al doilea este metilarea care este așa cum am mai spus, un proces interdictiv anti *orto*-chinonic). Considerarea compușilor, așa cum rezultă ei din procesul final de sinteză conduce la concluzia că în condițiunile în care două grupări carbonil flanchează o grupare metilen aceasta va reacționa cu una din grupările carbonil în sensul enolizării acesteia. Cu alte cuvinte ne aflăm în fața unei noi dovezi în

favoarea procesului preconizat de noi (al enolizării grupărilor carbonil în cursul sintezei acetogeninice). În cazul de față, în temeiul producerii acestui proces enolizant putem afirma că cei trei compuși ar putea fi considerați (ca și primii trei de altfel) drept compuși kripto-alchinici. În fine, asupra mecanismului formării acestor biodimeri (care mecanism, desigur, nu poate fi lămurit în cele de față), credem că una dintre cele mai plauzibile posibilități ar fi aceea a unei dimerizări formaldehidice, având în vedere faptul că cele două jumătăți ale moleculelor sunt legate prin gruparea -$CH_2$- care ar putea proveni de la $CH_2O$ (și nu din procesul sintezei acetogeninice, care, de regulă decurge printr-un număr par de atomi de carbon ai moleculelor sintetizate). În aceste condițiuni putem conchide că deși suntem în fața unei structuri alchil dibenzenice (cu nucleele plasate la extremitățile catenei alchilice), acest fapt nu dovedește posibilitatea formării la capetele aceleiași catene alchilice a două nuclee benzenice. Am putea spune în acest sens că din considerațiuni care ne scapă, în privința sintezei acetogeninice mixte (structura aromatică-catenă laterală) se observă regula singularității, conform căreia structura acetogeninică permite aromatizarea unei singure extremități a catenei alifatice. În fine, cea de a doua grupă este una foarte deosebită și din punct de vedere fiziologic are multe în comun cu moleculele prezentate în figura 1, fiind vorba despre compuși care apar în fructele și lacurile unor specii. Spre deosebire însă de acei compuși, în cazul de față saturarea catenei laterale și alchilice ajunge deplină iar procesul secundar de sinteză (exprimat prin abundente oxidrilări, oxidări chinonizante și metilări) este deosebit de amplu. Să remarcăm însă faptul că spre deosebire de compușii examinați până acum starea chinonică nu a fost permisă (și mai ales cea *orto*-chinonică). Deși structurile catenelor nu permit prea multe concluzii asupra originei lor, noi presupunem că formarea lor este de asemenea acetogeninică și credem că este de tip centrifug. Din această ultimă grupă, foarte deosebit este primul compus, mesachinona, care spre deosebire de ceilalți este unicul care mai are o legătură dublă și care, de asemenea, spre deosebire de toți ceilalți compuși prezintă particularitatea unei duble metilări. Cu toate acestea, compusul este ca și ceilalți membri ai grupei, un component fiziologic al fructelor. Să observăm că dacă se va calcula lungimea catenei n-alcanice din care s-ar forma compusul aceasta ar corespunde unui acid *n*-alcanoic de mărimea $C_{26}$. În general însă, pentru această grupă a compușilor chinonici, având în vedere numărul impar al atomilor de carbon ai catenei *n*-alchilice credem că sinteza acetogeninică de origine este de tip centrifug. Faptul că în acești compuși catenele *n*-alchilice sunt în întegime saturate ar putea fi expresia unei incompatibilități între o eventuală structură nesaturată și condițiile oxidante energetice (cel puțin două oxidrilări plus dehidrogenarea chinonizantă) care conduc la apariția structurilor hidrochinonice. Este de fapt imposibil ca în asemenea condițiuni structuri atât de oxidabile cum sunt legăturile duble și triple să nu intre în reacție. În aceste condițiuni putem înțelege atât rațiunea de a fi a legăturilor multiple (explicabile prin mecanismul sintezei acetogeninice) cât și rațiunea lor de a nu exista (datorită agresivității unui mediu metabolic foarte oxidant necesar formării structurilor 2,5 di-hidroxi-*para*-benzo-chinonice). În privinta celorlalți trei compuși ai grupei constatăm că între ei există o legătură foarte vizibilă. Astfel compușii (XX) și (XXI), care se găsesc în fructele de Embelia ribes provin unul din celălat adică produsul (XX) este rezultatul unei biodimerizări a compusului (XXI). Această biodimerizare, ca și în cazul compușilor (XIV), (XVI), (XVII) și (XVIII) este o dimerizare formaldehidică. Este interesant de remarcat faptul că formaldehida are la dispoziție în structura monomerului o singură poziție liberă și deci disponibilă pentru condensare, și anume cea din poziția *para* față de catena *n*-alchilică. Să mai reținem că cei doi compuși au în afara condensării cu $CH_2O$, încă un element în comun cu compusul (XIV) și anume lungimea catenei (în ambele situații $C_{17}$), poate și mecanismul centrifug de sinteză al acesteia precum și faptului că se formează în aceleași circumstante fiziologice (i.e. în fructe). Dar dacă putem considera compusul (XXI) drept compusul de origine al compusului (XX), același compus (XXI) care se găsește ca și compusul (XXII) în aceiași taxoni (Rapanea sp.) poate fi considerat drept de origine. Astfel pentru a sublinia formarea compusului (XXII) din compusul (XXI) pe calea sintezei acetogeninice în figura 2 a fost trasată o săgeată punctată care simbolizează ciclul celor 4 procese ale spirei Lynen prin care se adaugă catenei încă o unitate $C_2$. Revenind la deosebirile dintre compușii (XIV)-(XV) și (XIX)-(XX)-(XXI)-(XXII) ca și cei prezentați în figura 2 facem specificația că aparte de prezența și distribuția legăturilor duble retrograde sau directe, sensul centripet sau centrifug al sintezei acetogeninice a catenei laterale n-alchilice are semnificație evolutivă certă asupra căreia vom reveni în finalul acestei discuții. Pentru a face însă și ultimul pas al acestei discuții după analiza derivaților de tip alchil-floroglucinici și a celor de tipul ligninic (de gradele de evoluție I și II) vom trece la prezentarea compușilor orto-alchil-pirocatehinici, precum și a unor derivați lichenici și fungici de tipul acidului ginkgolic. Compușii prezentați în figura 3 sunt următorii: (XXIII); (XXIV); (XXV); (XXVI); (XVII) - componente ale produsului numit urushiol sau toxicodendrină (prezente în uleiul eteric de Anacardiaceae și Leguminosae); (XXVIII)-lacol (din fructele de Gluta renghas și Semenocarpus sp.); (XXIX)-glutarenghol (din fructele de Glutarenghas);

(XXX)-renghol (din fructele de Semenocarpus heterophylla unde constituie pricipiul toxic); (XXXI); (XXXII); (XXXIII); (XXXIV); (XXXV); (XXXVI) şi (XXXVII) (componente ale moleculelor unor compuşi din numeroşi fungi şi licheni). Excluzând ultima grupă de compuşi, adică pe cei lichenici vom constata faptul că aceşti compuşi sunt din punct de vedere fiziologic, din aceeaşi familie cu cei prezentaţi în figura 1, adică provin din fructele şi uleiurile eterice ale acelorași tipuri de taxoni (Anacardiaceae). Acest fapt care constituie regula seriei (XXIII)....(XXVII), se poate rezuma la două constatări (şi totodată concluzii de biochimie taxonomică) foarte importante.1. Sinteza catenei n-alchilice decurge tot după un metabolism centripet, ceea ce în fond nici nu este un fapt surprinzător (dar dacă nu ar fi fost aşa ar fi apărut probleme destul de grele de înţelegerea contextului metabolic al sintezei acestor compuşi). 2. Modelul distribuţiei legăturilor duble (numărul şi repartiţia legăturilor duble directe şi retrograde) este aceleşi. Unica încheiere logică a acestor să le spunem coincidenţe este aceea că sinteza comuşilor 3,5-dihidroxi-*n*-alchilici 3-hidroxi-*n*-alchilici şi 2,3-dihidroxi-*n*-alchilici desfăşurată în Gingko biloba şi Anacardium şi Semenocarpus urmează un mecanism comun cu o evoluţie centripetă a sintezei catenei *n*-alchilice (în raport cu inelul benzenic) uneori intervenind şi formarea nu numai a legăturilor duble directe dar şi a celor retrograde. Un asemenea caz îl ilustrează existenţa perechilor (XXVI)-(XXVII); (VI)-(VII) şi cu anumite rezerve (IV)-(V) (spunem cu anumite rezerve deoarece în cazul compusului (IV) legătura dublă în discuţie a fost hidrogenată). Menţionăm cazul compuşilor (XXVI) (XXVII) legaţi printr-o relaţie vizibilă de izomerie, care se manifestă la nivelul primilor trei atomi de carbon ai catenei laterale (sau mai exact care constă în amplasamentul diferit al legăturii duble aflate în structura acestei prime părţi a catenei). În timp ce în compusul (XXVI) legătura dublă este directă, în compusul (XXVII) ea este retrogradă. Acest fapt ridică problema dacă apariţia acestui izomerism este rezultatul unei variaţii a sintezei acetogeninice sau a producerii unui proces de migrare a legăturii duble după desfăşurarea sintezei acetogeninice. Cu alte cuvinte: sunt cei doi compuşi exprimarea a două modele sintetice sau ei sunt legaţi printr-un raport genetic de formare a unuia din celălalt şi atunci care este compusul originar? Următorii trei compuşi dovedesc existenţa în Gluta renghas şi Semenocarpus sp. a unei variante a sintezei în care spre deosebire de grupele de până acum (când în vecinătatea nucleului exista o zonă heptilică saturată) există în vecinătatea nucleului o zonă nonilică saturată (adică exact cu o unitate acetilică în plus) urmată apoi de caracteristica legătură dublă retrogradă. Primii doi compuşi, ambii prezenţi în fructele de Gluta renghas pot fi consideraţi ca derivând unul din celălalt prin obişnuitul proces al hidrogenării care transformă compusul (XXVIII) în compusul (XXIX). Totuşi, trebuie reţinută în această grupă existenta la compusul (XXVIII) a celei de a doua grupe retrograde amplasată exact la începutul catenei întocmai ca şi în cazul compusului (XXVII). Acest fapt ne face să remarcăm repetarea în această grupă a procesului hidrogenării, cum a mai fost şi în situaţia: (XXVI) + 2H —> (XXV). Totuşi în această mică grupă mai apare un fapt interesant: compusul (XXX) se prezintă în raport cu cel anterior, adică (XXIV), drept omologul inferior având cu o unitate $C_2$ mai puţin. De fapt aceeaşi relaţie de omologie îl leagă şi de compusul (XXVIII), aceasta cu atât mai mult cu cât contextul taxonomic este de o asemenea natură (cei doi compuşi fiind sintetizaţi de acelaşi taxon - Semenocarpus). Totodată, acest ultim compus, adică (XXX) îşi are importanţa şi prin poziţia sa explicită de principiu toxic. Acest fapt impune întrebarea de fond: cărui element structural îşi datorează compusul acest efect? În afara acestor chestiuni, rămâne pentru compuşii de până acum, adică seria (XXIII)...(XXX) problema mecanismului lor de sinteză, în mod particular este bizară existenta grupei -OH din poziţia 2. Această grupare nu poate fi explicată în niciun caz printr-un proces de sinteză. O socotim o structură de sinteză secundară, motiv pentru care în figura 3 am şi reprezentat legătura sa cu ciclul benzenic sub forma unei săgeţi care se înfige în ciclu, pentru a marca intrarea sa ulterioară sintezei primare în structura moleculei şi de asemenea pentru a marca sensul acestei intrări. Dacă am dori să marcăm originea primară(ciclică) a grupării -OH fenolice din poziţia 3, menţinând aceeaşi convenţie, atunci legarea acesteia de ciclu s-ar face printr-o săgeată care înţeapă gruparea -OH. Despre apariţia acestei grupe în structura acestor compuşi facem observaţia că ea ocupă poziţia grupei -COOH din structura acizilor ginkgolic, pentaspadonic etc. În aceste condiţiuni conchidem asupra mecanismului general de sinteză că el s-ar desfăşura în două etape: 1. O etapă primară în care se formează un acid *n*-alchic salicilic şi 2. O etapă secundară în care derivatul salicilic suferă un proces decarboxilativ urmat de sau cuplat cu un proces hidroxilant. În ceea ce ne priveşte susţinem cel de al doilea mecanism deoarece într-o asemenea situaţie starea de activare ce apare în procesul decarboxilării va putea fi utilizată în procesul hidroxilării nucleului. Desfăşurarea separată a celor două procese ar fi neeconomică şi nu ar fi consonantă cu caracterul dirijat al procesului, susţinând mai curând ideea formarii întâmplătoare a acestor compuşi. Credem că sunt prea mulţi şi cu finalităţi fiziologice mult prea exact definite pentru a mai accepta o asemenea posibilitate. Pentru a ilustra frecvenţa modelului sintetic salicilic (dar nu numai) am prezentat seria de compuşi (XXXI)....(XXXVI) în care se poate observa cum termenii

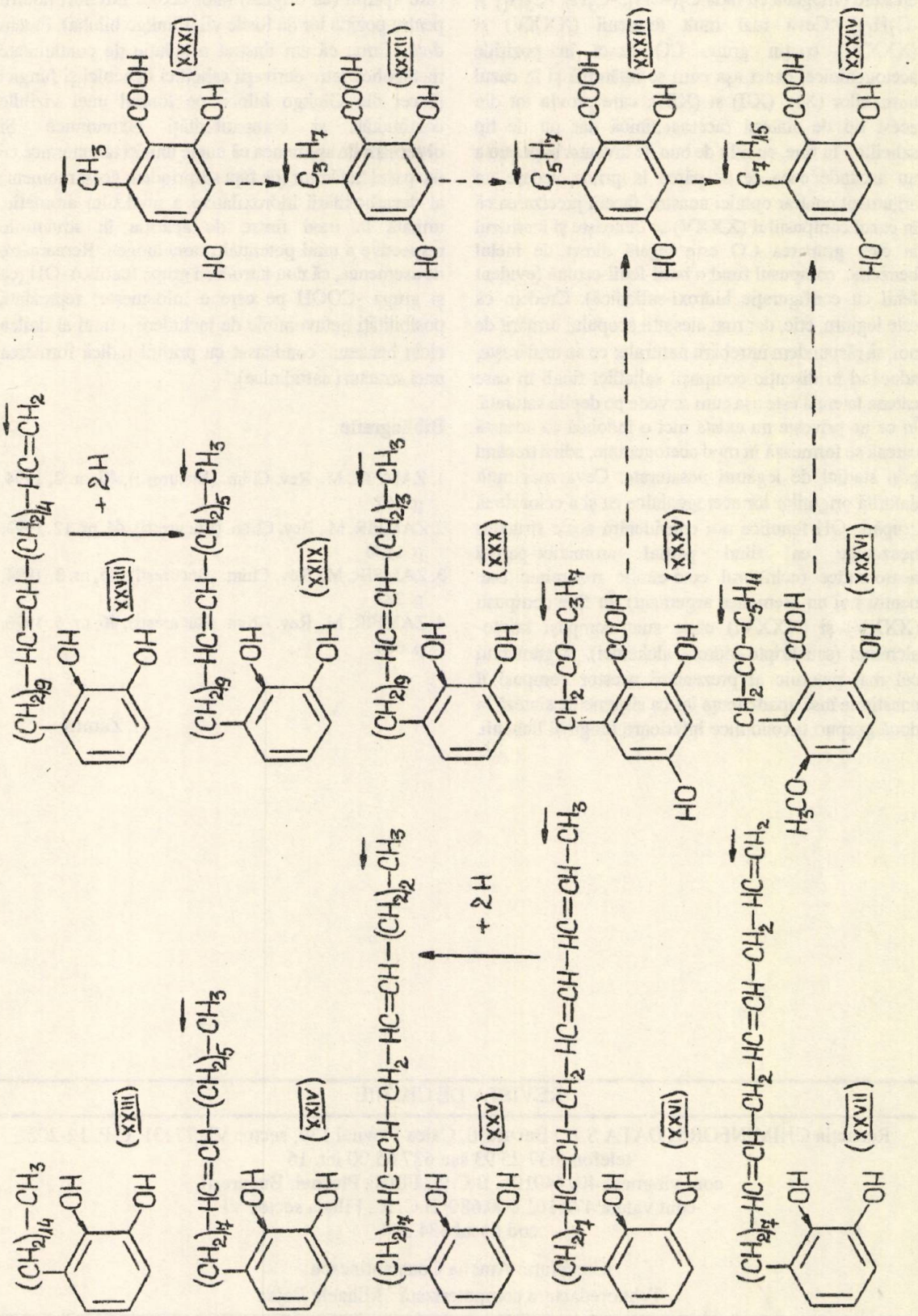


Fig. 3

(XXXI)....(XXXVI) constituie o serie de sinteză acetogeninică în care catena *n*-alchilică prezintă o creștere omogenă cu rația $C_2$(-$CH_3$, -$C_3H_7$, -$C_5H_{11}$ și -$C_7H_{15}$). Ceva mai mult termenii (XXXV) și (XXXVI) conțin grupe CO exact în pozițiile acetogeninice, exact așa cum se întâmplă și în cazul termenilor (XI), (XII) și (XIII), care provin tot din acest tip de sinteză (acetogeninică dar nu de tip salicilic). În fine, cu titlu de bun de inventar și pentru a nu ascunde ceea ce ar părea la prima vedere un argument contrar opiniei noastre, facem precizarea că în cazul compusului (XXXV) se cunoaște și izomerul în care gruparea CO este legată direct de inelul benzenic, compusul fiind o butil-fenil-cetonă (evident fenil cu configurație hidroxi-salicilică). Credem că este legitim, etic, dar mai ales util scopului urmărit de noi, să răspundem întrebării naturale: ce se urmărește, aducând în discuție compușii salicilici finali în care catena laterală este așa cum se vede pe deplin saturată. În ce ne privește nu există nici o îndoială că această catenă se formează în mod acetogeninic, adică trecând prin stadiul de legături nesaturate. Ceva mai mult datorită originilor lor acetogeninice ca și a celor două grupări -OH fenolice noi considerăm acele structuri benzenice ca fiind parțial aromatice-parțial nearomatice (echilibrul ceto-enolic rezorcinic este pentru noi un asemenea argument). În fine compușii (XXXV) și (XXXVI) chiar sunt compuși kripto-alchinici (sau kripto-hidroxi alchenici). Argumentul cel mai puternic al prezentării acestor compuși îl constituie însă apartenența lor ca sisteme de sinteză la două grupuri taxonomice inferioare fungii și lichenii.

În aceste condițiuni ei se constituie într-o grupă caracteristică și logică de strămoși ai unor compuși care aparțin (ca origine) unor taxoni inferiori notorii pentru poziția lor de fosile vii (Ginkgo biloba). Putem deci afirma că am ilustrat o soluție de continuitate metabolică între derivații salicilici lichenici și fungici și cei din Ginkgo biloba pe fondul unei vizibile continuități și compatibilități taxonomice. Și observăm de asemenea că unele unități taxonomice ce fac pasul hotărâtor (de fapt surprindem acest moment) al decarboxilării hidroxilative a nucleului aromatic, urmată în mod firesc de apariția în structurile respective a unui potențial ortochinogen. Remarcăm, de asemenea, că nou introdusa grupă fenolică -OH (ca și grupa -COOH pe care o înlocuiește) reprezintă posibilități nefavorabile de închidere a unui al doilea ciclu benzenic condensat cu primul (adică formarea unei structuri naftalinice).

## Bibliografie


1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 2, 1994, p. 157
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 12, 1993, p. 1088
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 3, 1994, p. 287
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 6, 1996, p. 604


M. Zamfir


REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

**REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE**
**PE ANUL 1997**
**LA PUBLICAŢIILE**

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

**Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.**

**ABONAMENTE LA:**
**CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6**
**Telefon: (01) 6 37 65 00/21 sau 6 37 25 93**
**Telefax: (01) 222 91 65**
**Cont virament: 401 440 101, BCR - filiala Plevnei, Bucureşti**

PERUSE THE ROMANIAN
PUBLICATIONS

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

***Subscriptions*** *can be made at the following address:*
*CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60*

***Subscription price*** *:US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
*US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice*

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.

BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

# ELEGANTĂ, CONFORT, RAFINAMENT LA CELE MAI MICI PRETURI

## PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR :

| | | |
|---|---|---|
| FERUGINOL | 545 | Soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare |
| DECALUX P | 479 | Decapant pastă pentru pelicule vechi |
| TOP DECANOL D | 279 | Decapant lichid pentru pelicule vechi |
| MAGNACHIT | 6755 | Chituri poliesterice |
| ULTRACHIT | 6756 | Chituri poliesterice |
| REPOXAD | 3207 | Chituri epoxidice anticorozive |
| NITROCHIT | 2247 | Chit nitrocelulozic |
| GRUANT | | Grunduri anticorozive |
| EXTRACOREC | 2110 | Grunduri cu uscare rapidă |
| GUDROPOL | 3208 | Grund anticoroziv epoxi-poliamidic |
| EMAUR | 5001 | Emailuri auto |
| EMALSOLV | 5065 | Diluant pentru emailuri auto |
| AUTOVOPANT | 1205 | Mastic anticoroziv și antifonic |
| CARBUROL | 2790 | Soluție pentru curățirea carburatoarelor |
| RADIPOL | 30, 40 | Lichid antigel |
| CLARVIZOL | | Lichid pentru curățat parbrize |
| POLUXIL | 611 | Lichid pentru lustruit |
| SOLODERM | | Pastă pentru spălarea mâinilor |
| TURBOSOLV | | Lichid pentru spălarea motorului |
| ANTICOREC | 5162 | Grund anticoroziv |
| ECOR G | 4332 | Grund vinilic cu uscare rapidă pentru retuș |
| ECOR V | 4055 | Vopsea intermediară anticorozivă cu uscare rapidă |
| ECOCRIL G | 4300 | Grund acrilic anticoroziv pentru suprafețe metalice |
| REPOXAD M | 3027 | Chit epoxi cu aderență excelentă |
| SILVERPOL E | 4315 | Emailuri strat bază cu efect metalizat |
| DURALCHID E | 5800 | Emailuri opace sau metalizate și componente |

### EMAILURI PENTRU RETUȘ

| | | |
|---|---|---|
| EMA SPRAY | | Sprayuri retuș |
| ARGINPOL SPRAY | | Email argintiu pentru genți |
| ROTACRIL SPRAY | | Emailuri cu aspect metalic pentru repere auto |
| LUXACRIL | 4300 | Emailuri acrilice opace |
| METACRIL | 4350 | Emailuri acrilice metalizate |
| ACRILAC | 4305 | Lac acrilic |

## PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

| | | |
|---|---|---|
| CERADEZIN | | Adeziv pentru gresie, faianță |
| TAPEFIX | | Adeziv pentru tapet |
| VINAROM | 8206 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior |
| POLILUX | 8205 | Vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior |
| PALUX | 6209 | Lac lucios pentru parchet |
| SUPERPALUX | 6219 | Lac lucios și mat pentru parchet și lemn |
| ALSATIL | 5072 | Emailuri pentru lemn și metal |
| PROXILIN | 1 și 2 | Grunduri anticarie și antifungii |
| IGNISTOP V | 9906 | Vopsele intumescente |
| IGNISTOP ACVA V | 8905 | (protecție antifoc) |
| PROXILAC L | 5047 | Lac alchidic pentru protecție interioară și exterioară |
| POLIMAT E | 5056 | Email cu aspect satinat |
| COPERTAN E | 5073 | Email pentru protecția tablei acoperișului |

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

# PETROBRAZI S.A.

**Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ**
**fondat 1934**

## Produce şi livrează

### PRODUSE DE RAFINĂRIE

- ⇨Toate tipurile de benzină
- ⇨Motorină
- ⇨Combustibili de focare

### PRODUSE PETROCHIMICE

- ⇨Fenol şi acetonă
- ⇨Anhidridă ftalică şi maleică
- ⇨Dimetiltereftalat
- ⇨Produse etoxilate
- ⇨Lichid de răcire
- ⇨Clorura de colină

**Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională.**

**ADRESA NOASTRA: 2011 - Brazi - Prahova**
**Tel: +40 - (0)44 - 110452, 143121**
**Telex: 19343 petrob r**
**Fax: +40 - (0)44 - 110452, 110380**

**SODA PRODUCTS WORKS GOVORA ROMANIA**

**U.S.G.**

2, Uzinei St.; 1000 Rm. Vâlcea
Vâlcea district - Romania
Tel.:+40-50/730501; Telex: 48215
Fax: +40-50/730504; +40-50/733382

# UZINELE SODICE GOVORA S.A.

**S.C. UZINELE SODICE GOVORA este cel mai mare fabricant de produse sodice din România. Înfiinţată în 1959, iniţial producând sodă calcinată şi sodă caustică, dispune de o experienţă remarcabilă şi este o firmă cu tradiţie în domeniu.**

**Produse purtând marca U.S.G. sunt exportate în peste 40 de ţări şi sunt recunoscute pentru calitatea lor.**

**În prezent, gama de produse a U.S.G. cuprinde:**

- ***SODĂ CALCINATĂ (UŞOARĂ ŞI GREA)***
- ***SODĂ CAUSTICĂ (LICHIDĂ, BLOC, FULGI)***
- ***SITE MOLECULARE***
- ***SULFURĂ DE SODIU***
- ***SILICAT DE SODIU (LICHID, SOLID)***
- ***DETERGENŢI (PULBERE)***

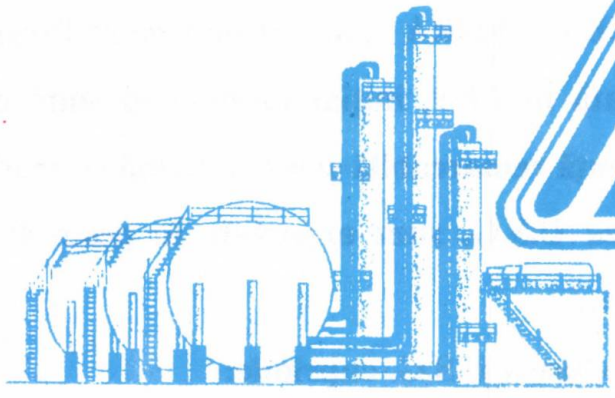
**Tradiţia, experienţa, tehnologia avansată, calitatea superioară a produselor noastre, flexibilitatea şi corectitudinea în afaceri sunt atuurile Uzinelor Sodice Govora.**

**CONTAŢI PE EXPERIENŢA NOASTRĂ**

**U.S.G. NU VĂ VA ÎNŞELA AŞTEPTĂRILE !**

# PETROMIDIA S.A.

8736 - CONSTANTA
DN 22 B. KM 23



## CEA MAI BUNA ALEGERE

Tel: 041-664600
041-661404

Telex: 14207; 14402

Fax: 041-638452

## VĂ OFERIM PRODUSELE NOASTRE :

☞ COMBUSTIBILI PETROLIERI

- BENZINE
- MOTORINE
- PETROL
- ARAGAZ
- COCS DE PETROL

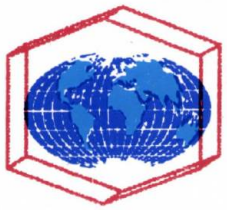
☞ PRODUSE PETROCHIMICE

- POLIETILENE
- POLIPROPILENA
- ANTIGEL

☞ DIVERSE

- SULF
- SACI
- PUNGI
- FOLIE
- BIDOANE
- CAPACE
- DOPURI

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1883



# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

**UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU**

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

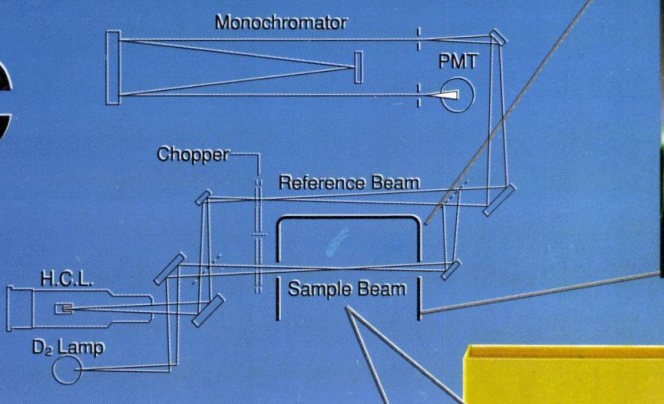
## *Produce:*

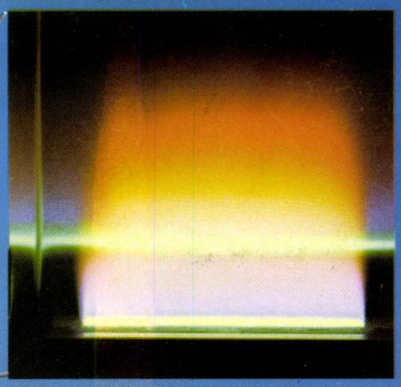
- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutrețuri combinate și furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume și fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

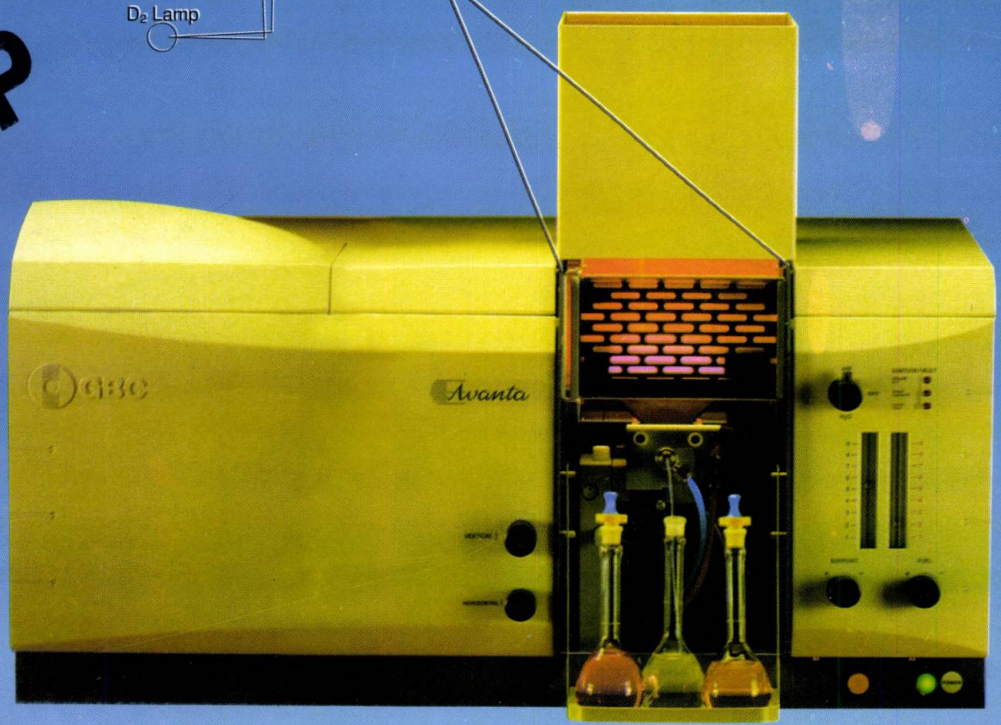
# REŢINEŢI NUMELE

GBC

AAS
ICP






## *SPECTROMETRE DE ABSORBŢIE ATOMICĂ*

- *Garanţie unică a sensibilităţii de cel puţin 0.7 absorbanţăpt.o soluţie 0.5 mg/l Cu,cu RSD mai mic de 0.5%*
- *Sistem optic fără lentile, deci fără compromisuri*
- *Ajustare continuă a lătimii spectrului în funcţie de element*
- *Control automat al flăcării*
- *Ajustare automată a pozitie arzătorului pentru eliminarea diluţiei*
- *Cel mai performant sistem de corectare al fundalului existent la ora actuală, „Ultra Pulse Background Correction"*
- *Aparate mono sau dublu fascicol*
- *Analiză automată a până la 12 elemente secvenţial*
- *Sursă pentru revoluţionara super lampă*
- *Operare în flacără sau cuptor de grafit, cu sau fără alimentare automată a probelor*
- *Generator automat de hidride*
- *Analizor automat pentru soluţii cu concentraţii de pânăla 30%*
- *Operare şi reglare automată a tuturor parametrilor cu puternicul software Avanta ce rulează sub Windows 95*

*Reprezentanţă:*

**ABL&E Instruments and Accessories**

PF. 547, A-1011, Wien, Austria • Tel.: 00-43-1-586 2305 • Fax: 00-43-1-586 9475

E 1446
FF
000000 264909

CHIMINFORM DATA S.A.

Decembrie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (12) - 1996
ISSN 0034 - 7752

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1831

# REVISTA DE CHIMIE

12 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

## JOINT VENTURES :

**OLTGROUP S.R.L.: PVC granule** pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

# OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

*THE BEST IN CHEMICALS*

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

NOU NOU NOU NOU NOU

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

decembrie 1996
vol. 47, pag. 1105 - 1184
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (12) 1105 - 1184 (1996)
ISSN 0034-7752

12

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1883 OMIKK KÖZPONT

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

| | | |
|---|---|---|
| I. ANGHELACHE, I. BOLOCAN și G.D. POPA | 1109-1120 | Stadiul actual privind eliminarea aditivilor pe bază de plumb din benzine |
| DANIELA, APOSTOL, P. ROȘCA, D. MANDALOPOL și V. MATEI | 1121-1126 | Studiul depunerilor de cocs și al distribuției produselor de reacție în procesul de piroliză a unor fracțiuni petroliere tip petrol și motorină |
| SÂNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON și S. ROȘCA | 1127-1132 | Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari. I. Cinetica reacției *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini, în dimetilformamidă |
| A. CURTICĂPEAN, E. TOMA și A. BOTAR | 1133-1136 | Polioxometalați nesaturați ce conțin As(III), Sb (III) și Bi(III) |
| VERONICA POP și VIOLETA TUDOR | 1137-1140 | Combinații complexe polinucleare cu atomi centrali de Fe(II) și Cu(II). II. |
| LUCIA ZADOR, LIANA MUREȘAN și L. ONICIU | 1141-1146 | Recuperarea electrolitică a plumbului din deșeuri industriale |
| D. TURTOI și M. BELCU | 1147-1151 | Obținerea acidului wolframic și a sulfatului feros din produse metalurgice secundare |
| F. ZAHANAGIU | 1152-1156 | Aglomerarea cristalelor în cristalizoare cu funcționare continuă |
| L. GABOR și I. MĂLĂESCU | 1157-1160 | Cercetări privind filtrarea lichidelor magnetice |
| L. PALAGHIAN și I. BÂRSAN | 1161-1169 | Aspecte privind mecanismul distrugerii prin oboseală în medii corozive și posibilități de prognozare a acestuia |

SCURTE COMUNICĂRI

| | | |
|---|---|---|
| C. MĂRUȚOIU, M. BĂDESCU, A. POP și ANA TECOANȚĂ | 1170-1173 | Separarea și identificarea unor derivați barbiturici prin cromatografia pe strat subțire |
| A. BÂLDEA, M. ABRUDEN, S. DRONCA și D. AXENTE | 1174-1175 | Sinteza de uree dublu marcată cu azot-15 |

• Anunțuri 1156, 1173 • Biotehnologie 1176 • Cronică 1183 • Recenzii 1126, 1151 •

# CONTENTS

I. ANGHELACHE, I. BOLOCAN, G.D. POPA
The Actual Stage of Lead-Based Additives Removal from Gasolene 1109

DANIELA, APOSTOL, P. ROȘCA, D. MANDALOPOL, V. MATEI
A Study upon Coke Deposition and Reaction Products Distribution in the Pyrolysis Process of Some Oil Fractions of Oil- and Medium Oil-Type 1121

SÂNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, S. ROȘCA
Aromatic Nucleophile Substitution Reactions in Dipolar Aprotic Solvents. I. Kinetics of *p*-Nitrohalogenobenzenes Reaction with Alkaline Phenoxides in Dimethylformamide 1127

A. CURTICĂPEAN, E. TOMA, A. BOTAR
Unsaturated Polyoxometallates Containing As (III), Sb(III) and Bi(III) 1133

VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Complex Polynuclear Combinations with Central Fe(II) and Cu(II) Atoms. II. 1137

LUCIA ZADOR, LIANA MUREȘAN, L. ONICIU
Electrolytical Lead Recovery from Industrial Waste 1141

D. TURTOI, M. BELCU
Wolframic Acid and Iron Sulphate Production from the Secondary Metallurgical Products 1147

F. ZAHANAGIU
Crystals Aglomeration in Continuous Operation Crytallizers 1152

L. GABOR, I. MĂLĂESCU
Research on Magnetic Liquids Filtration 1157

L. PALAGHIAN, I. BÂRSAN
Aspects Regarding the Fatigue Destruction Mechanism in Corrosive Media and Forecasting Possibilities 1161

SHORT COMMUNICATIONS

C. MĂRUȚOIU, M. BĂDESCU, A. POP, ANA TECOANȚĂ
Separation and Identification of Some Barbituric Derivatives by Thin Layer Chromatography 1170

A. BÂLDEA, M. ABRUDEN, S. DRONCA, D. AXENTE
Synthesis of Urea Doubly Marked with Nitrogen 15 1174

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

I. ANGHELACHE, I. BOLOCAN, G.D. POPA
Étape actuelle d'élimination des additifs à base de plomb qui se trouvent dans les bensines 1109

DANIELA, APOSTOL, P. ROȘCA, D. MANDALOPOL, V. MATEI
Étude des sédiments de coke et de la distribution des produits de réaction pendant le processus de pyrolyse des fractions de pétrole type pétrole et gas-oil 1121

SÂNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, S. ROȘCA
Réactions de substitution aromatique dans solvants aprotiques dipolaires. I. Cinétique de la réaction des *p*-nitrohalogènobenzènes à fexoxydes alcalins dans diméthylformamide 1127

A. CURTICĂPEAN, E. TOMA, A. BOTAR
Polyoxométalats non-saturés à As(III), Sb(III) et Bi(III) 1133

L. PALAGHIAN, I. BÎRSAN
Aspekte zum Mechanismum der Ermüdungszerstörung in ätzenden Medien und Möglichkeiten zu dessen Voraussage 1161

SHORT COMMUNICATIONS

C. MĂRUŢOIU, M. BĂDESCU, A. POP, ANA TECOANŢĂ
Abscheidung und Identifizierung von Barbiturderivaten mittels Chromatographie an dünner Schicht 1170

A. BÂLDEA, M. ABRUDEN, S. DRONCA, D. AXENTE
Mit Stickstoff-15 dopellmarkierte Harnstoffsynthese 1174

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

И. АНГЕЛАКЕ, И. БОЛОКАН, Г. ПОПА
Актуальная стадия относительно удаления аддитивов на основе свинца из бензинов 1109

ДАНИЕЛА АПОСТОЛ, П. РОШКА, Д. МАНДАЛОПОЛ, В. МАТЕЙ
Изучение коксовых осадок и распределения реакционных продуктов в процессе пиролиза погона нефти типа нефти и дизельного топлива 1121

СЫНЗИАНА РОШКА, АНКА МАРТОН, С. РОШКА
Ароматические нуклеофильные реакции замещения в диполярных апротических растворителях. I. Кинетика реакции р-нитрогалогенобензолов с щёлочными феноксидами в диметилформамиде 1127

А. КУРТИКЭПЕАН, Е. ТОМА, А. БОТАР
Ненасыщённые полиоксометаллаты содержащие As(III), Sb(III) и Bi(III) 1133

ВЕРОНИКА ПОП, ВИОЛЕТА ТУДОР
Полиядерные комплексные соединения с центральными атомами Fe(II) и Cu(II) 1137

ЛУЧИЯ ЗАДОР, ЛИЯНА МУРЕШАН, Л. ОНИЧЬЮ
Электрическая рекуперация свинца из промышленных отходов 1141

Д. ТУРТОЙ, М. БЕЛЬКУ
Получение вольфрамовой кислоты и железистого сульфата из вторичного металлургического продукта 1147

Ф. ЗАХАНАДЖИЮ
Слекание кристаллов в катализаторе непрерывного действия 1152

Л. ГАБОР, И. МЭЛЭЕСКУ
Исследования относительнофильтрования магнитной жидкости 1157

Л. ПАЛАГИЯН, И. БЫРСАН
Аспекты относительно механизма усталостного разрушения в коррозионных средах и возможности его прогнозирования 1161

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. МЭРУЦОЮ, М. БЭДЕСКУ, А. ПОП, АНА ТЕКОАНЦЭ
Выделение и идентификация нескольких барбитурных производных путём тонко-слоиной хроматографии 1170

А. БЫЛДЕА, М. АБРУДЕАН, С. ДРОНКА, Д. АКСЕНТЕ
Синтез мочевины вдвойне маркированной с азотом-15 1174

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Combinaisons complexes polynucléaires à atomes centrals de Fe(II) et Cu(II). II. 1137

LUCIA ZADOR, LIANA MUREȘAN, L. ONICIU
Récupération électrolitique du plomb qui se trouve dans les déchets industriels 1141

D. TURTOI, M. BELCU
Obtention d'acide wolframique et du sulfate ferreux qui se trouvent dans les produits métallurgiques secondaires 1147

F. ZAHANAGIU
Aglomération des cristals dans les cristalliseurs à fonctionnement continu 1152

L. GABOR, I. MĂLĂESCU
Études concernant la filtration des liquides magnetiques 1157

L. PALAGHIAN, I. BÂRSAN
Aspects concernant le mécanisme de destruction par fatigue dans milieux corrosifs et possibilités de prévision 1161

BREVES COMMUNICATIONS

C. MĂRUȚOIU, M. BĂDESCU, A. POP, ANA TECOANȚĂ
Séparation et identification des dérivés barbituriques par chromatographie en couche mince 1170

A. BÂLDEA, M. ABRUDEN, S. DRONCA, D. AXENTE
Sinthèse d'urée double marquée à azote - 15 1174

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

I. ANGHELACHE, I. BOLOCAN, G.D. POPA
Jetziges Stadium zum Ausschliessen der Zusatzstoffe auf Basis von Blei aus Benzinen 1109

DANIELA, APOSTOL, P. ROȘCA, D. MANDALOPOL, V. MATEI
Studium zu den Koksabscheidungen und der Distribution Reaktionsprodukte im Pyrolyseprozess der petroleum- und dieselölartigen Ölfraktionen 1121

SÂNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, S. ROȘCA
Reaktionen der nukleophilen aromatischen Substition in aprotischen Dipollösemitteln. I. Kinetik der Reaktion von *p*-nitrohalogenbenzolen mit alkalischen Phenoxyden in Dimethylformamid 1127

A. CURTICĂPEAN, E. TOMA, A. BOTAR
Ungesättigte Polyoxometallate enthaltend As(III), Sb(III) und Bi(III) 1133

VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Komplexe Polynukleinverbindungen mit Zentralatomen von Fe(II) und Cu(II). II. 1137

LUCIA ZADOR, LIANA MUREȘAN, L. ONICIU
Elektrolytische Rückgewinnung von Blei aus den industriellen Abfällen 1141

D. TURTOI, M. BELCU
Gewinnung von Wolframsäure und Eisensulfat aus den metallurgischen Nebenprodukten 1147

F. ZAHANAGIU
Kristallaglomerierung in kontinuierlich arbeitenden Kristallisiergefassen 1152

L. GABOR, I. MĂLĂESCU
Untersuchungen zur Filtrierung von Magnetflussigkeiten 1157

IOAN ANGHELACHE
ION BOLOCAN
GEORGE D. POPA

# Stadiul actual privind eliminarea aditivilor pe bază de plumb din benzine

C.Z.: 665.521.2

*The paper presents the actual stage of unleaded gasolines production, both in Romania and on a world wide scale.*
*There are also briefly presented the results of research worked out at the Oil and Gas University in Ploiești, as well as in ICERP Ploiești, for the production of unleaded gasoline, using the oxygenated organic compounds type, i.e. alcohols (methanol, ethanol) and ethers (MTBE, TAME).*

Motoarele cu ardere internă alimentate cu benzine, constituie alături de motoarele diesel, mijloacele de propulsie care echipează atât vehiculele actuale, cât și pe cele care se vor realiza după anul 2000, acestea reprezentând soluția cea mai ieftină și eficientă.

La nivelul anului 1995, pe plan mondial se înregistra un număr de peste 600 milioane vehicule.

Situația parcului de vehicule și a consumului de combustibili în SUA, Europa și Japonia, este redată în tabelul 1 [1-7].

**Tabelul 1**
SITUAȚIA CONSUMULUI DE COMBUSTIBILI ȘI A PARCULUI AUTO ÎN SUA, EUROPA ȘI JAPONIA,1992, [6]

| Specificații | Specificații | SUA | Europa*** | Japonia |
|---|---|---|---|---|
| - Consum de benzine | mil. t | 314 | 129 | 35 |
| - Parcul de vehicule (PC)* | mil. buc. | 152 | 159 | 36 |
| - Consum de motorine | mil. t | 70 | 97 | 34 |
| - Parcul de vehicule (U)** | mil. buc. | 46 | 20 | 24 |
| - Populație | mil. loc. | 253 | 320 | 124 |
| - Parc vehicule/populație | % | 60 | 50 | 30 |
| - Consum motorină/consum benzină | % | 22 | 75 | 97 |

* vehicule (PC) - particulare și comerciale
** vehicule (U) - utilitare
*** prognoza consumului de benzine în Europa pentru anii 2000 și 2010 este de 147 mil. t și respectiv 158 mil. t, iar pentru motorină de 121 mil. t și respectiv 136 mil. t

Peste 50% din totalul combustibililor auto, ce se consumă la ora actuală pe plan mondial, este reprezentat de benzine (fig. 1).

Prof. dr. IOAN ANGHELACHE, dr. ing. ION BOLOCAN, Universitatea "Petrol-Gaze", Ploiești, Facultatea de Tehnologia Petrolului și Petrochimie, ing. GEORGE D. POPA, ICERP, Ploiești

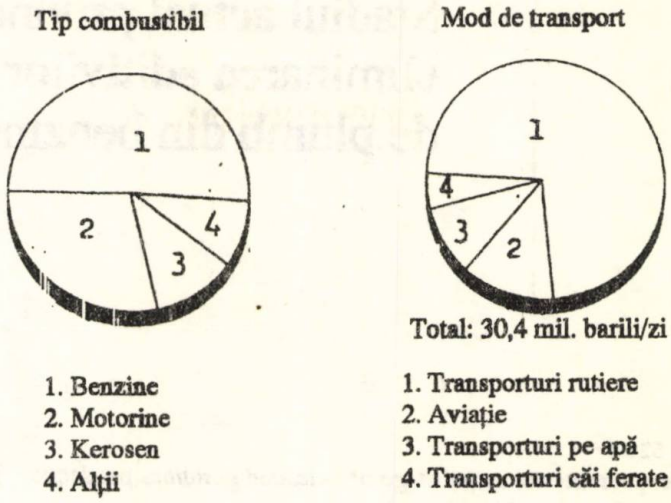



Fig. 1. Cererea de combustibili în transporturi pe plan mondial (1990) [2]

În ultimele două decenii calitatea benzinelor auto a fost puternic influenţată de legislaţiile privind protecţia mediului ambiant. Reglementări deosebit de severe au intervenit după anul 1990, odată cu intrarea în vigoare în SUA a decretului "Federal Clean Act" care a avut o influenţă decisivă atât asupra calităţii combustibililor, cât şi a constructorilor de automobile.

Una din problemele esenţiale, care preocupă pe fabricanţii de carburanţi auto, o constituie obţinerea de benzine fără plumb, care să permită simultan reducerea concentraţiilor de noxe din gazele de eşapament: oxid de carbon (CO), oxizi de azot (NOx) compuşi organici volatili (COV) [8-11].

Se estimează că prin intermediul parcului de automobile, în atmosferă se degajă anual peste 8000 t de plumb, element deosebit de toxic pentru organismul uman.

Eliminarea aditivilor cu plumb din benzine permite realizarea următoarelor obiective:

a) reducerea poluării mediului înconjurător, compuşii cu plumb emişi în atmosferă fiind noxe extrem de toxice pentru organismele vii. S-a determinat că plumbul ca atare, sau sub formă de compuşi, poate provoca afecţiuni neurologice grave, în special la copii, iritaţii pulmonare şi afecţiuni respiratorii. Prevederile actuale limitează conţinutul de plumb în atmosferă la 2 $\mu g/m^3$;

b) utilizarea reactoarelor post-catalitice în scopul reducerii noxelor din gazele de eşapament (CO, NOx, Hc), ai căror catalizatori (Pt, Pd, Rh, Ce ş.a) sunt puternic dezactivaţi de aditivii pe bază de plumb, prezenţi în benzine. Ca urmare, conservarea acestora impune alimentarea automobilelor numai cu benzine fără plumb;

c) eliminarea depunerilor de calamină din motoare, accentuată de prezenţa aditivilor cu plumb şi, pe această cale, reducerea noxelor din gazele de evacuare şi a cheltuielilor de întreţinere a motoarelor, simultan cu sporirea parcursului vehiculelor, cu aceeaşi cantitate de benzină.

Peste 60% din benzinele comerciale care se livrează actualmente pe plan mondial, sunt benzine fără plumb. Benzine fără plumb se comercializează astfel în SUA, în procente de circa 90%, iar în Japonia de 100%. Repartizarea principalelor tipuri de benzine auto comercializate în SUA este redată în figura 2.

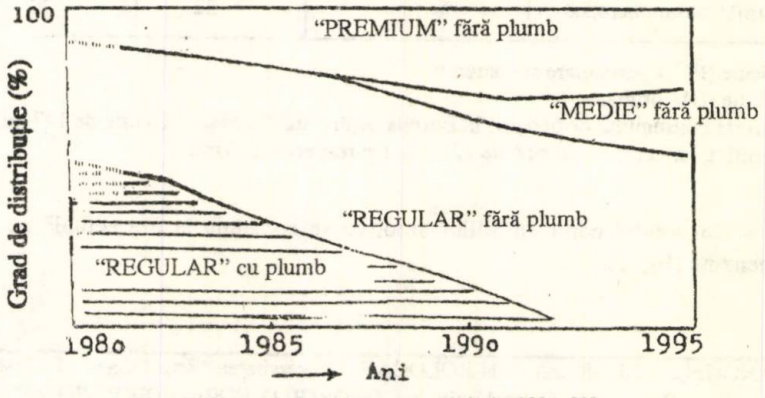



Fig. 2. Tipuri de benzine comerciale în SUA [2]

Livrarea benzinelor fără plumb s-a extins şi în ţările europene. La nivelul anului 1993 acestea reprezentau circa 50% din totalul benzinelor auto consumate, urmând ca procentul să crească până în anul 2005 la 100% [8-11].

Evoluţia consumului de benzine fără plumb într-un număr de ţări vest-europene, pentru perioada 1986-1993, este prezentată în figura 3.

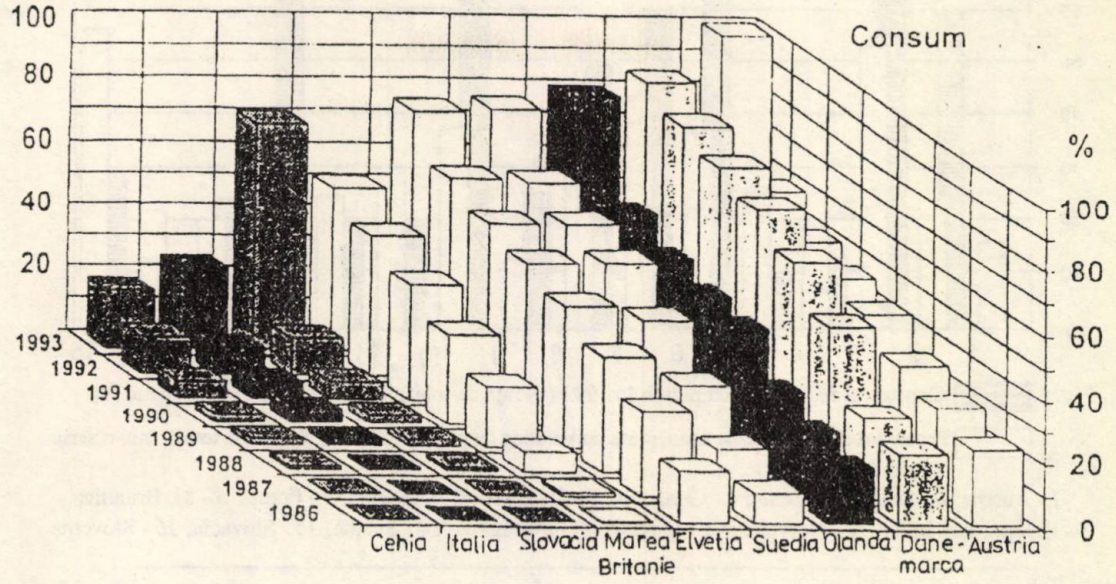



Fig. 3. Consumul de benzine fără plumb în perioada 1986-1995 (în procente faţă de total) într-o serie de ţări vest-europene [6]

Pentru aceeaşi perioadă, în ţările Europei de vest procentul de automobile care folosesc benzine cu plumb a scăzut de la circa 70% în 1986, la circa 20% în anul 1993, aşa după cum rezultă şi din figura 4 [8-11].

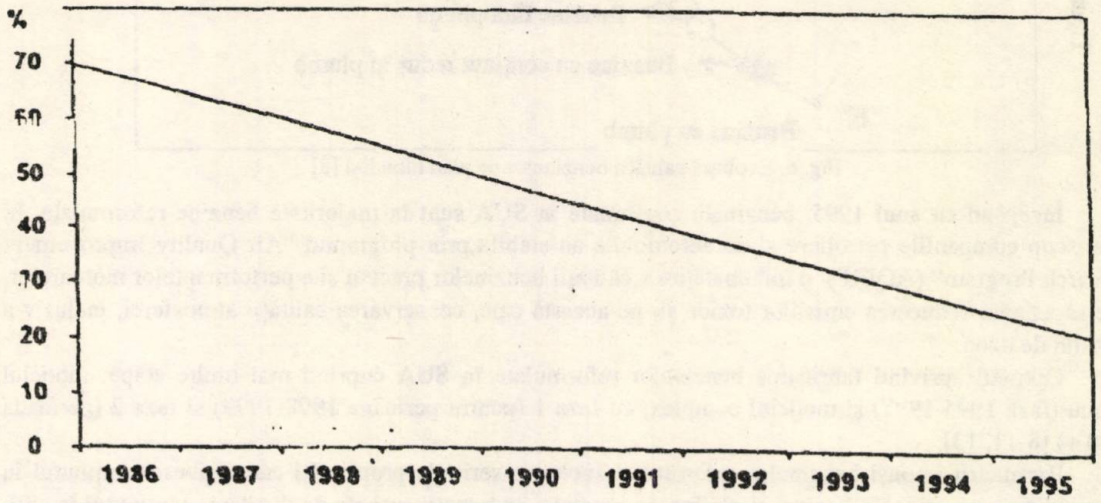



Fig. 4. Procentul de automobile alimentate cu benzine cu plumb în perioada 1986-1995, în ţări vest-europene [8]

În privinţa conţinutului de plumb din benzine, există diferenţe notabile de la o ţară la alta, aceasta fiind în funcţie de posibilităţile tehnologice ale rafinăriilor de a produce benzine fără plumb şi de volumul parcului auto din ţările respective (fig. 5).

O nouă etapă în fabricarea benzinelor nepoluante, o reprezintă la ora actuală obţinerea benzinelor reformulate, iar în perspectivă, a benzinelor "Super Low Emissions".

Evoluţia calităţii benzinelor auto, până în anul 2000, este ilustrată în figura 6.

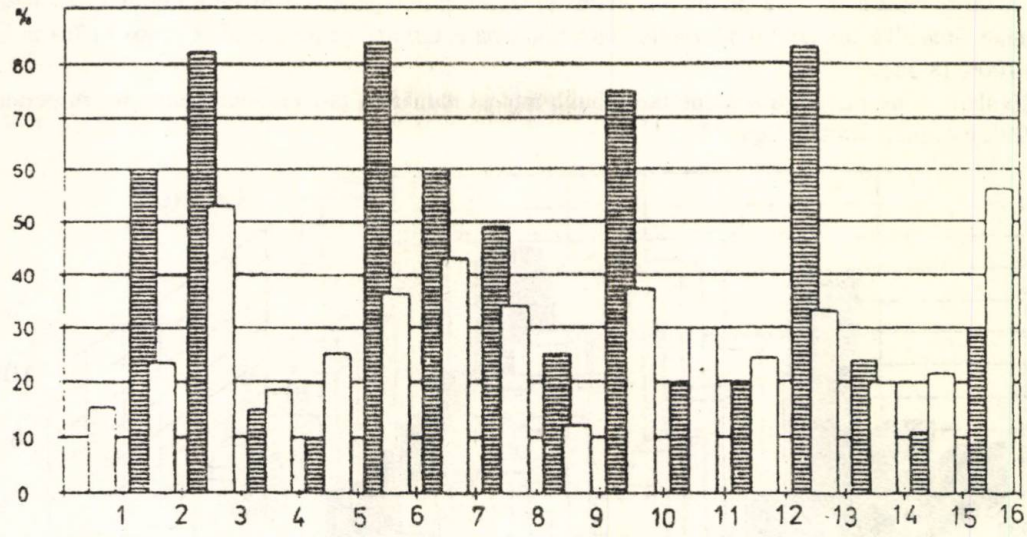



Fig. 5. Consumul de benzine cu plumb în 1993 (% față de total) într-o serie de țări europene [8]

Procentul de automobile alimentate cu benzine cu plumb în 1993 (% față de total), într-o serie de țări europene [8]

*1* - Austria; *2* - Belgia; *3* - Cehia; *4* - Germania; *5* - Danemarca; *6* - Spania; *7* - Franța; *8* - M. Britanie; *9* - Elveția; *10* - Italia; *11* - Norvegia; *12* - Olanda; *13* - Portugalia; *14* - Suedia; *15* - Slovacia; *16* - Slovenia

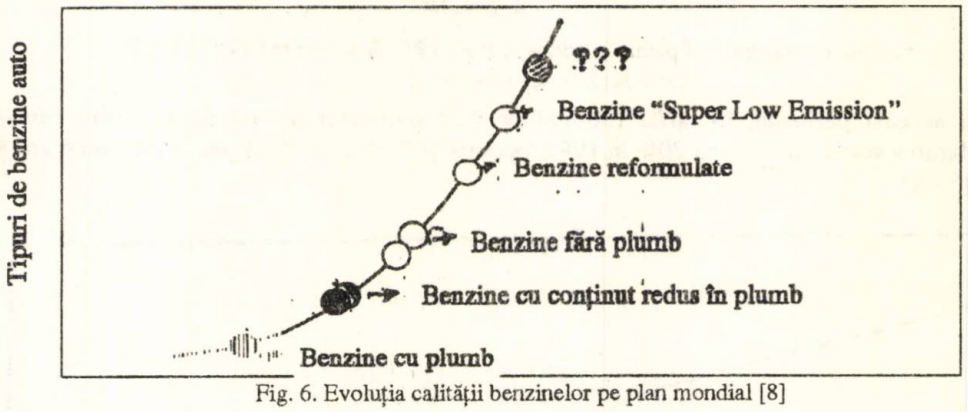



Fig. 6. Evoluția calității benzinelor pe plan mondial [8]

Începând cu anul 1995, benzinele consumate în SUA sunt în majoritate benzine reformulate. În acest scop companiile petroliere și de automobile au stabilit,prin programul "Air Quality Improvement Research Program" (AQIRP), o îmbunătățire a calității benzinelor precum și a performanțelor motoarelor, care să asigure reducerea emisiilor toxice și, pe această cale, conservarea calității atmosferei, inclusiv a stratului de ozon.

Opțiunile privind fabricarea benzinelor reformulate în SUA cuprind mai multe etape: modelul simplu (faza 1995-1997) și modelul complex, cu faza 1 (pentru perioada 1998-1999) și faza 2 (perioada 2000 +) [8-11, 13].

Parametrii impuși benzinelor reformulate includ o serie de proprietăți care privesc conținutul în hidrocarburi aromatice, în benzen și olefine, în compuși oxigenați, curbele de distilare, conținutul în sulf, presiunea de vapori. Drept componenți pentru îmbunătățirea calității octanice ale benzinelor sunt preferați eterii de tip MTBE, ETBE, TAME.

Pentru benzinele reformulate, americane, sunt prevăzute astfel următoarele caracteristici: un conținut în benzen sub 1% (vol) și o concentrație în hidrocarburi aromatice de maxim 25% (vol); un conținut în compuși nesaturați (olefine) de 6% (vol); o concentrație de sulf limită de 300 ppm; un conținut de oxigen de 2% (greutate); presiunea de vapori pentru sezonul de vară de 60 kPa și de 80 kPa pentru sezonul de iarnă; o temperatură limită pentru 90% (vol) distilat de 166°C. Pentru zone din SUA cu poluare ridicată (California), specificațiile impuse de legislație sunt chiar mai severe [11, 13, 14].

Evoluția calității benzinelor americane și europene pentru perioada 1989-2010 este redată în tabelele 2 și 3.

**Tabelul 2**

EVOLUȚIA CALITĂȚII BENZINELOR AUTO ÎN SUA PENTRU PERIOADA 1989-2010 [13]

| Caracteristici | Benzine înainte de reformulare (1989) | | | | Benzine reformulate (Regular fără Pb) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Premium fără Pb | Interm. fără Pb | Regular fără Pb | Regular cu Pb | 1990 | 1995 | 2000 | 2010 |
| Procente (%) | 22 | 6 | 60 | 10 | - | - | - | - |
| *COR/COM* | 98/88 | 94/84 | 92/82 | 93/83 | 94/82 | 94/82 | 94/82 | 94/82 |
| *(COR+COM)/2* | 93 | 89 | 87 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| Pb (g/galon*) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| PVR (psi) | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 9,2 | 7,6 | 7,0 | 6,5 | 6,0 |
| Sulf (ppm) | 150 | 370 | 430 | 600 | 300 | 200 | 150 | 100 |
| Benzen (% vol) | 2,2 | 1,8 | 1,6 | 1,6 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 0,6 |
| Compoziție (% vol) | | | | | | | | |
| - saturate | 55 | 55 | 56 | 58 | 62 | 65 | 70 | 74 |
| - olefine | 7 | 13 | 14 | 14 | 14 | 10 | 8 | 6 |
| - aromate | 38 | 32 | 30 | 28 | 28 | 25 | 22 | 20 |
| Compuși oxigenați | | | | | | | | |
| - % volum | 2,7 | 1,4 | 0,2 | 0,0 | 2,8 | 11,1 | 15,0 | 16,7 |
| - % greutate | 0,5 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 2,0 | 2,7 | 3,0 |
| Distilare (°F **) | | | | | | | | |
| - 10% vol | 120 | 120 | 120 | 120 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| - 50% vol | 220 | 220 | 210 | 210 | 210 | 210 | 200 | 190 |
| - 90% vol | 330 | 340 | 340 | 330 | 340 | 320 | 300 | 290 |

* 1 galon american = 3,7853 l
** °C = (°F -32) . 0,5555

**Tabelul 3**

PRINCIPALELE SPECIFICAȚII ALE BENZILOR "EUROSUPER" [2]

| | | |
|---|---|---|
| Decret CEE din 21.01.1996 | | |
| *COR* . . . | minim 95 | |
| *COM* . . . | minim 85 | |
| Conținut în plumb . . . | 0,013 g/l | |
| Conținut în benzen . . . | maxim 5% (vol.) și 1-3% în viitor | |
| Decret CEE din 29.10.1987 | | |
| Densitate (kg/m$^3$) . . . . . | 730/760 | |
| Sulf . . . . . | maxim 1000 ppm (100-400 ppm, în viitor) | |
| PVR (mm Hg) . . . . . | 20/6 – 9/9 . . . . . | 450/790 |
| | 10/9 – 31/10 . . . | 500/660 |
| | 10/4 – 19/6 . . . . | 550/990 |
| | 1/11 – 9/4 | |
| Volatilitate | 20/6 – 9/9 . . . . . | maxim 900 |
| | 10/9 –31/10 . . . | maxim 1000 |
| | 10/4 – 19/6 . . . . | maxim 1150 |
| | 1/11 – 9/4 . . . . . | |

Soluțiile tehnologice pentru obținerea benzinelor reformulate sunt prezentate în detaliu într-o serie de lucrări recente [1,4,8-11].

Reducerea, până la eliminarea totală a plumbului din benzine, are însă implicații directe asupra nivelului octanic al acestora.

Limitarea concentrațiilor de aditivi pe bază de plumb din benzine la 0,15 g Pb/l, determină astfel o pierdere în octani care se situează la circa 6 unități, pentru o benzină "Regular" și la circa 3,0-3,7 unități octanice, în cazul benzinelor "Premium".

Diminuarea notabilă a cifrelor octanice ale benzinelor, creează probleme economice deosebite, deoarece menținerea performanțelor motoarelor cu aprindere prin scânteie la valorile actuale necesită un consum de petrol suplimentar și noi tehnologii care măresc costurile de fabricație.

Substituirea aditivilor pe bază de plumb cu aditivi metalici fără plumb, a constituit o variantă care să permită îmbunătățirea cifrelor octanice ale benzinelor. Dintre compușii cercetați, o eficiență antidetonantă ridicată, o prezintă metil ciclopentadienil tricarbonil manganul (MTM).

S-a constatat însă că aditivul are un efect dezactivant asupra catalizatorilor din reactoarele de conversie catalitică, folosit în vederea reducerii noxelor din gazele de eșapament.

Compensarea pierderilor de cifră octanică a benzinelor, ca urmare a eliminării aditivilor pe bază de plumb din acestea, se realizează, în principal, prin aplicarea variantei alifatice (introducerea în benzinele comerciale a unor fracțiuni izomerizate și alchilate-componenți înalt octanici), precum și prin folosirea compușilor organici oxigenați de tip alcooli, eteri, esteri organici.

Interesul pentru utilizarea compușilor organici oxigenați (eteri, alcooli) în calitate de componenți antidetonanți pentru benzine este justificat de capacitatea acestora de a menține indicii actuali ai benzinelor auto, în contextul eliminării aditivilor pe bază de plumb, eterii și alcoolii având calități octanice ridicate (CO/R de peste 100) - tabelul 4.

**Tabelul 4**

CIFRELE OCTANICE ALE UNOR COMPUȘI ORGANICI OXIGENAȚI [11]

| Component oxigenat | Cifra octanică | | RPV, kPa | Conținut în oxigen, %g |
|---|---|---|---|---|
| | Research | Motor | | |
| MTBE | 118 | 100 | 55,2 | 18,2 |
| ETBE | 118 | 102 | 27,5 | 15,7 |
| DIPE | 112 | 105 | 13,8 | 15,7 |
| TAME | 111 | 98 | 10,3 | 15,7 |
| TAEE | 106 | 94 | 7,0 | 15,68 |
| Me - OH | 112 | 90 | | 50,0 |
| Et - OH | 106 | 95 | 115 | 34,7 |
| i - Pr - OH | 120 | 96 | 70 | 26,6 |
| i - Bu - OH | 108 | 98 | | 21,6 |

Pentru stimularea promovării benzinelor fără plumb, în țările industrializate au fost luate o serie de măsuri, dintre care se pot enumera:

- taxe suplimentare, în cazul comercializării benzinelor cu aditivi pe bază de plumb (legislație impusă în țări vest-europene: Germania, Marea Britanie, Suedia, Elveția, Norvegia, Finlanda), sau reducerea prețului de vânzare a benzinelor fără plumb (ca de exemplu în Franța);

- echiparea noilor automobile cu reactoare-catalitice, fapt ce a impus folosirea benzinelor fără plumb. Noile vehicule vândute în SUA sunt echipate cu reactoare post-catalitice. Și în Canada, Japonia, reactorele post-catalitice sunt la fel de mult folosite pentru încadrarea în normele antipoluante.

Echiparea noilor vehicule cu reactoare post-catalitice este o măsură obligatorie și în țări ca Germania, Suedia, Olanda, Austria, începând cu anul 1985. Mai mult de 250 milioane de vehicule sunt echipate cu convertizoare catalitice post-combustie;

- politici fiscale favorabile, care să permită promovarea utilizării combustibililor nepetrolieri, ca de exemplu compușii organici oxigenați: alcooli (metanol, etanol, butanol), eteri (MTBE, TAME, MTEE), esteri organici de origine vegetală, benzine sintetice, gaze naturale, hidrogen.

**Calitatea benzinelor românești în etapa actuală și în prespectivă**

Îmbunătățirea calității benzinelor auto și alinierea acestora la cerințele existente pe plan mondial, reprezintă o preocupare importantă a specialiștilor români din domeniul prelucrării țițeiului.

La finele anului 1995 producția de benzine rezultată prin prelucrarea țițeiului în România, a fost de circa 3,5 mil t, din care 2 mil t pentru consum intern.

Benzinele comerciale românești livrate pe piață au însă o serie de caracteristici necorespunzătoare (tabelul 5).

**Tabelul 5**

BENZINE PENTRU AUTOMOBILE FABRICATE ÎN ROMÂNIA (STAS 176-80)

| Caracteristici | | Tipul | | | | Metode de analiză STAS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | "Premium" | | "Regular" | "Normală" | |
| | | I | II | | | |
| 0 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Cifra octanică, metoda Research (CO/R) | | 96-98 | min. 95 | min. 87 | min.75 | 26-68 |
| Conținut de tetraetil de plumb, ml/l, | max. | 0,3* | 0,6** | 0,6 | - | 990-73 |
| Distilare: | | | | | | |
| - 10% vol., distilă până la °C, | max. | 70 | 70 | 70 | 79 | 36-80 |
| - 50% vol. distilă până la °C, | max. | 120 | 125 | 125 | 145 | |
| - 90% vol. distilă până la °C | max. | 180 | 180 | 185 | 195 | |
| Final | max. | 205 | 205 | 205 | 205 | |
| - reziduu, % vol. | max. | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | |
| - reziduu + pierderi, % vol. | max. | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 4,5 | |
| Presiune de vapori Reid (mm Hg), | max. | | | | | |
| - vara* | | 500 | 500 | 500 | 500 | 121-80 |
| - iarna | | 600 | 600 | 600 | 600 | |
| Sulf, % | max. | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,15 | 119-76 |
| Coroziune pe lama de cupru (2 h la 100°C) | | negativ | negativ | negativ | negativ | 40-73 |
| Gume actuale, mg/100 $cm^3$, | max. | 3 | 3 | 4 | 7 | 49-70 |
| Perioada de inducție, min | min. | 600 | 550 | 550 | 300 | 312-89 |
| Indice de neutralizare, mg KOH/100 $cm^3$, | max. | 2 | 2 | 2 | 3 | 312-89 |

* 0,308 g Pb/l; ** 0,642 g Pb/l

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Apă și impurități mecanice | lipsă | lipsă | lipsă | lipsă | 176-80 pct.4.1 |
| Aciditate minerală și alcalinitate | lipsă | lipsă | lipsă | lipsă | 22-24 |
| Conținut de metanol și stabilizator, % max. ** | 12 | - | - | - | 176-80 pct.4.2 |

* Se consideră vară perioada dintre 1 aprilie - 30 septembrie și iarnă perioada 1 octombrie - 31 martie

** Se garantează de producător

OBSERVAȚII

1. Benzina NORMALĂ obținută la rafinăriile din Moldova poate fi livrată cu conținut de sulf de max. 0,25%.
2. Benzina NORMALĂ se poate fabrica și prin etilare cu un conținut de plumb de max. 0,6 ml/l. Benzinele pentru automobile se fabrică la : S.C. STEAUA ROMÂNĂ S.A. Câmpina, S.C. DĂRMĂNEȘTI S.A., S.C. ASTRA S.A. Ploiești, S.C. VEGA S.A. Ploiești, S.C. RAFO S.A. Onești, S.C. PETROBRAZI S.A. Ploiești, S.C. ARPECHIM S.A Pitești, S.C. PETROTEL S.A. Ploiești și S.C. PETROMIDIA S.A. Constanța

Dintre acestea se pot menționa:

- un nivel ridicat al concentrației de plumb care se situează la valori cuprinse între 0,4-0,6 g Pb/l (conform STAS 176/1980);
- o sensibilitate de 10-13, față de valoarea maximă admisă (10), ca urmare a procentelor mari de benzine reformate (circa 30%) și de cracarea catalitică (50-60%), utilizate drept componenți;
- procente mari de hidrocarburi aromatice, de benzen și de olefine, care depășesc cu mult limitele admise;

- tensiuni de vapori ridicate, caracterizate prin PVR de 9 Psi (480 mm Hg), față de valori admise de 7-7,8 Psi (370-410 mm Hg);

- un interval de distilare mai larg cu un final de până la 220°C, densități mai mari, de ordinul 0,75 kg/l. Calitatea necorespunzătoare a benzinelor românești are un efect negativ pe termen lung asupra poluării mediului ambiant dar și pe termen imediat, asupra exportului de benzine și a imposibilității alimentării cu benzine de calitate a automobilelor prevăzute cu reactoare post-catalitice, existente în România sau a acelora care se găsesc în tranzit.

Pentru încadrarea benzinelor românești în normele impuse prin legislațiile antipoluante existente pe plan european și în țara noastră se preconizează reducerea până la eliminarea totală a plumbului din benzine, simultan cu limitarea conținutului de benzen, de hidrocarburi aromatice și de olefine din acestea, reducerea presiunii de vapori.

În strategia de restructurare a industriei de prelucrare a țițeiului în România, alinierea calității produselor petroliere la normele europene, se va asigura în mod eșalonat, până în anul 2000, prevăzându-se:

- reducerea, până la eliminarea totală a plumbului din benzinele comerciale;

- limitarea conținutului în benzen la 5% (într-o primă etapă) și la maxim 2% (într-o etapă ulterioară);

- reducerea conținutului de hidrocarburi aromatice din benzine la maxim 30% (vol) și a conținutului în olefine la maxim 10% (vol).

Pentru motorinele auto se preconizează limitarea conținutului în sulf la max. 0,2% (într-o primă etapă) și la 0,5% într-o etapă ulterioară, simultan cu o reducere a conținutului în hidrocarburi aromatice la maxim 10-20% (vol).

Compensarea scăderii cifrelor octanice ale benzinelor prin eliminarea aditivilor pe bază de plumb și limitarea conținutului de hidrocarburi aromatice din acestea se poate realiza prin utilizarea componenților înalt octanici (fracțiuni de alchilate, izomerizate) și compuși organici oxigenați (MTBE, ETBE, TAME, alcooli). În acest scop soluțiile tehnologice, ce urmează a fi aplicate eșalonat în România, au în vedere [12]:

- producerea de alchilate și de izomerizate prin folosirea fracției $C_5$-$C_6$ și a rafinatelor rezultate de la extracția hidrocarburilor aromatice;

- mărirea capacităților de producere a MTBE-lui și eventual producerea de TAME, ETBE sau alți eteri, componenți înalt octanici;

- separarea din benzinele supuse reformării catalitice a fracției ce include hidrocarburi până la $C_6$, urmată de izomerizarea acesteia, în vederea obținerii de componenți octanici. Prin reformarea catalitică a benzinelor reziduale, ce conțin hidrocarburi cu un număr de atomi de carbon > $C_7$, se obțin benzine cu un conținut redus de benzen;

- reducerea catalitică a benzenului din fracția de reformat ușor, la ciclohexan și metil ciclopentan și simultan izomerizarea *n*-parafinelor prezente în aceasta;

- separarea *n*-parafinelor din benzinele primare (cu ajutorul sitelor moleculare) și izomerizarea acestora, în vederea obținerii de izoparafine, componenți cu cifre octanice ridicate;

- s-au propus, de asemenea, tehnologii de metoxilare directă a olefinelor prezente în benzinele ușoare de cracare catalitică, care permit obținerea de benzine cu un conținut de peste 15% esteri.

Interesante sunt și tehnologiile de obținere la scară industrială a unor amestecuri de benzine-alcooli, prin procese de hidratare directă (în cataliză acidă) a unor fracții de benzine de cracare catalitică cu un conținut ridicat în olefine, având în vedere calitățile de componenți octanici ale alcoolilor.

Concomitent cu adoptarea unor tehnologii care să permită obținerea de benzine fără plumb și de benzine reformulate, se impun modernizări și în industria constructoare de automobile din țara noastră, astfel încât viitoarele autovehicule românești să se poată încadra în normele de calitate europene. De altfel, începând cu ianuarie 1997, automobilele românești nu vor mai putea depăși granițele țării dacă nu se vor încadra în legislațiile antipoluante europene.

Cercetări privind posibilitatea utilizării compușilor organici oxigenați de tip alcooli (metanol, etanol) și eteri (MTBE, TAME) în calitate de componenți antidetonanți pentru benzine auto s-au realizat la Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, în colaborare cu ICERP-Ploiești.

În continuare sunt prezentate câteva dintre rețetele stabilite [2,3,7]:

*a) Rețete de carburanți pe bază de benzine-metanol*

Experimentările efectuate în scopul realizării și utilizării carburanților pe bază de benzine-metanol (cu sau fără cosolvenți), au permis elaborarea unor rețete prezentate în tabelul 6.

Se pot obține astfel benzine "Premium" I cu 0,15 Pb/l, plecând de la benzine de bază neetilate, cu 5% metanol și 2-3% cosolvenți [3,7].

**Tabelul 6**

REȚETE DE BENZINE-METANOL CU SAU FĂRĂ COSOLVENȚI [2]

| Tip de benzină | Rețeta | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Vara | | | Iarna | | |
| | Benzină bază | Me-OH | *i*-Bu-OH | Benzină bază | Me-OH | *i*-Bu-OH |
| Premium I<br>*COR* - 98 (cu 0,15 g Pb/l) | 95% | 5% | - | 92%<br>93% | 5%<br>5% | 3%<br>2% |
| Premium II<br>*COR* - 96 (cu 0,40 g Pb/l) | 94% | 5% | 1% | 92% | 5% | 3% |
| Regular<br>*COR* - 91 (cu 0,15 g Pb/l) | 92% | 5% | 3% | 90% | 5% | 5% |
| Normală<br>*COR* - 78 neetilată | 93% | 5% | 2% | 90% | 5% | 5% |

Folosirea în exploatare a amestecurilor de benzine-metanol în calitate de carburanți pentru motoarele cu aprindere prin scânteie, prezintă însă o serie de inconveniente, determinate, în principal de:

- modificările proprietăților fizico-chimice ale acestora, comparativ cu cele ale benzinelor clasice;
- stabilitatea redusă, determinată de tendința de separare a amestecurilor de benzine-metanol, care variază foarte mult cu compoziția pe clase de hidrocarburi a benzinelor de bază, cu concentrația de metanol și cu temperatura;
- toleranța mică față de apă a amestecurilor de benzine-metanol;
- efectul corosiv al metanolului, din amestecurile de benzine-metanol, asupra unor metale și aliaje din care sunt confecționate un număr de piese ale motoarelor auto, precum și datorită agresivității metanolului față de unele materiale plastice utilizate în circuitul de alimentare și de distribuție a carburanților;
- performanțele inferioare ale motorului, comparativ cu funcționarea pe benzină (consum volumetric mai mare și putere dezvoltată mai mică);
- toxicitatea metanolului, care impune luarea unor măsuri preventive la fabricarea, stocarea și distribuția carburanților.;

Dintre inconvenientele enumerate, cel mai serios este determinat de toleranța redusă față de apă a amestecurilor de benzină-metanol, care se accentuează la temperaturi joase. Astfel, în prezența unor cantități mici de apă (circa 0,2%), introduse prin intermediul componenților, din atmosferă, prin condens sau accidental, amestecurile de benzine-metanol, se separă formând un strat superior (benzină), și un altul inferior, constituit din apă + alcool.

Întrucât motorul nu este adaptat pentru a fi alimentat cu metanol + apă, în urma unei astfel de separări, funcționarea acestuia nu este posibilă.

Cu ajutorul unui program de regresie liniară multiplă, colectivul din Universitatea Ploiești a stabilit o relație care permite determinarea prin calcul a toleranței față de apă a amestecurilor de benzine, metanol, în funcție de conținutul în hidrocarburi aromatice (ArH-%vol) al benzinelor de bază, de concentrația de metanol (M-% vol) și de cosolvent (C-% vol), de temperatură (t°C).

Relația este de tipul:

$$A\,[g\%\ apă] = 0{,}347939 - 0{,}125946 \cdot 10^{-3} M - 0{,}114643 \cdot 10^{-2} ArH \cdot C + 0{,}150995\, C + 0{,}224397 \cdot 10^{-2} (t - 50) + +0{,}926868 \cdot 10^{-3} (t - 50)\, M - 0{,}584010 \cdot 10^{-2} C^2 - 0{,}122549 \cdot 10^{-6} ArH\, (t - 50)^2 + 0{,}935071 \cdot 10^{-5} M \cdot ArH^2 + +0{,}698721 \cdot M/ArH - 0{,}122604 \cdot 10^{-4} ArH \cdot M - 0{,}823375 \cdot 10^{-3} C\,(t - 50) - 0{,}2740025\, C/M$$

Metodologia aplicată s-a bazat pe prelucrarea statistică a datelor experimentale corespunzătoare diferitelor rețete de benzine-metanol, în care caz conținutul în hidrocarburi aromatice din benzine a variat între 30-50% vol, concentrația de metanol între 5-20% vol., concentrația de cosolvent între 0-5% vol, temperatură, între -20 și +20°C.

În contextul folosirii amestecurilor de benzine-metanol drept carburanți pentru alimentarea motoarelor auto, diminuarea efectului corosiv al metanolului a constituit un obiectiv de cercetare la fel de important.

Determinări cantitative efectuate în colaborare la Universitatea Ploiești și Universitatea Politehnică București, prin metode gravimetrice, electrochimice și studii metalografice, au permis stabilirea parametrilor de coroziune ai metanolului și ale amestecurilor de benzine-metanol, asupra unor materiale și componente ale motorului, ce echipează autoturismul DACIA, în condiții de laborator și de exploatare [2,3].

Reducerea efectului corosiv al metanolului cu ajutorul aditivilor-inhibitori de coroziune, care să asigure protecția materialelor și a pieselor componente ale motoarelor cu aprindere prin scânteie a reprezentat din această cauză un obiectiv important.

În cadrul lucrărilor realizate în acest scop la Univeristatea Ploiești și ICERP-Ploiești, au fost sintetizați și testați un număr de aditivi eficienți, care permit reducerea efectului corosiv al amestecurilor de benzine-metanol. Simultan cu efectul anticorosiv, aditivii au și o eficientă detergentă remarcabilă [2,3,7].

Ca urmare a dificultăților menționate și constatate în exploatare, se impune ca în amestecurile de benzine-metanol, concentrația de alcool să nu pășească un maxim de 5%.

*b) Rețete de carburanți pe bază de benzină-eteri*

Utilizarea eterilor organici de tipul metil terțiar butileter (MTBE), terțiar-amilmetileter (TAME) și etilterțbutileter (ETBE), reprezintă o cale importantă care permite îmbunătățirea calității octanice a benzinelor auto, aceștia prezentând valori de COR>100 [6-9, 14].

Avantajele utilizării eterilor organici de tipul menționat în calitate de componenți antidetonanți pentru benzine, sunt determinate de calitățile excelente ale acestora, atât din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice, cât și al valorilor ridicate ale cifrelor octanice. Dintre numeroasele avantaje pe care le prezintă utilizarea eterilor, se pot enumera:

- prin introducerea eterilor în benzine se obțin creșteri apreciabile ale cifrelor octanice. Pe această cale se pot elimina parțial sau total aditivii pe bază de plumb din benzine;
- eterii sunt miscibili în orice proporție cu benzinele auto, cu compoziții diferite pe clase de hidrocarburi și nu pun probleme de separare în prezența apei, chiar la temperaturi joase;
- adăugați în benzine în procente de 10-15% (vol), eterii nu modifică notabil proprietățile fizico-chimice ale acestora (curba de distilare și tensiunea de vapori) și nu au efecte corozive;
- în prezența eterilor se îmbunătățește sensibil pornirea motorului și se elimină folosirea aditivilor antigheață.

Cercetările efectuate în colaborare la Universitatea Petrol-Gaze și ICERP - Ploiești au dus la elaborarea unor rețete de carburanți de benzine "Premium", neetilate sau etilate, cu max. 0,15 g Pb/l și un conținut de 10-15% eteri (MTBE, TAME) [2,3,7].

Compozițiile rețetelor de amestec stabilite și condițiile de calitate pentru benzinele de bază necesare, sunt redate în tabelele 7-10.

**Tabelul 7**

REȚETE DE AMESTEC PENTRU BENZINE "PREMIUM" I CARE CONȚIN 10-15% MTBE (NEETILATE SAU ETILATE CU MAXIM 0,15 g Pb/l) [2]

| Componenți | | | Benzine Premium I (compoziție-volume) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Benzină | *COR* : 94,1; | *COM* : 86,8 | 90 | - | - | - |
| Benzină | *COR* : 90,3; | *COM* : 83 | - | 90 | - | - |
| Benzină | *COR* : 93; | *COM* : 86 | - | - | 85 | - |
| Benzină | *COR* : 88,9 | *COM* : 81,5 | - | - | - | 85 |
| MTBE | | | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Fluid etilic | | | 0 | 0,0241 | 0 | 0,0241 |
| Inhibitor de coroziune | | | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,008 |

**Tabelul 8**

CONDIȚII DE CALITATE RECOMANDATE BENZINELOR DE BAZĂ NECESARE OBȚINERII BENZINELOR "PREMIUM" I CARE CONȚIN MTBE (NEETILATE SAU ETILATE CU MAXIM 0,15 Pb/l) [2]

| Specificația | Benzine Premium I cu 10% MTBE | | Benzine Premium I cu 15% MTBE | |
|---|---|---|---|---|
| | fără etilare | cu 0,15 g Pb/l | fără etilare | cu 0,15 g Pb/l |
| *COR* | 94,1 | 90,3 | 93 | 88,9 |
| *COM* | 86,8 | 83 | 86 | 81,5 |
| *(COR + COM)* / 2 (max.) | 90,5 | 86,7 | 89,5 | 85,2 |
| Densitate la 15°C | 0,730 - 0,780 | | 0,730 - 0,780 | |
| Tensiune de vapori Reid (mm Hg): | | | | |
| - vara (1 apr. -30 sept.) | | 450 | | |
| - iarna (1 oct. - 31 mart.) | | 550 | | |
| Perioadă de inducție (min.) | | 400 | | |

**Tabelul 9**

REȚETE DE AMESTEC PENTRU OBȚINEREA BENZINELOR "PREMIUM" I CARE CONȚIN 10-15% TAME (NEETILATE SAU ETILATE CU MAXIM 0,15 g Pb/l [2]

| Componenți | | | Benzine Premium I (compoziție-volume) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Benzină | *COR* : 95,3; | *COM* : 88 | 90 | 0 | 0 | 0 |
| Benzină | *COR* : 91,5; | *COM* : 84 | - | 90 | - | - |
| Benzină | *COR* : 94; | *COM* : 87 | - | 0 | 85 | - |
| Benzină | *COR* : 90 | *COM* : 82,5 | 0 | 0 | 0 | 85 |
| MTBE | | | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Fluid etilic | | | 0 | 0,0241 | 0 | 0,0241 |
| Inhibitor de coroziune | | | | 0,008 | | |

**Tabelul 10**

CONDIȚII DE CALITATE PENTRU BENZINELE DE BAZĂ NECESARE OBȚINERII BENZINELOR "PREMIUM" I CU TAME (NEETILATE SAU ETILATE CU MAXIM 0,15 g Pb/l) [2]

| Specificația | Benzine Premium I cu 10% TAME | | Benzine Premium I cu 15% TAME | |
|---|---|---|---|---|
| | fără etilare | cu 0,15 g Pb/l | fără etilare | cu 0,15 g Pb/l |
| *COR* | 95,3 | 91,5 | 94 | 90 |
| *COM* | 88 | 84 | 87 | 82,5 |
| *(COR + COM)* / 2 (max.) | 91,7 | 87,7 | 90,5 | 86,3 |
| Densitate ($kg/dm^3$) la 15°C | 0,730 - 0,780 | | 0,730 - 0,780 | |
| Tensiune de vapori Reid (mm Hg): | | | | |
| - vara (1 apr. -30 sept.) | | 450 | | |
| - iarna (1 oct. - 31 mart.) | | 550 | | |
| Perioadă de inducție (min.) | | 400 | | |

Obținerea benzinelor auto, potrivit metodologiei elaborate, este condiționată de existența componenților ce urmează a fi folosiți la prepararea benzinelor de bază precum și a eterilor (MTBE, TAME).

Experimentările s-au concretizat prin elaborarea de către RAFIROM a unui standard privind fabricarea benzinelor fără plumb (benzine Premium F.P), cu caracteristice fizico-chimice redate în tabelul 11.

**Tabelul 11**

BENZINE FĂRĂ PLUMB PENTRU AUTOMOBILE ("PREMIUM"FP) STR 13386-92

| Caracteristici | | Condiții de admisibilitate | Metode de analiză STAS |
|---|---|---|---|
| Cifra octanică Research (COR), | min. | 95 | 26-68 |
| Conținut de plumb, g Pb/l | max. | 0,013 | pct. 4.1. |
| Distilare: | | | 36-80 |
| - 10% vol. distilă până la . . ., °C | max. | 70 | |
| - 50% vol. distilă până la . . ., °C | max. | 125 | |
| - 90% vol. distilă până la . . ., °C | max. | 180 | |
| - punct final de fierbere, °C | max. | 215 | |
| - reziduu, % vol., | max. | 1,5 | |
| - reziduu și pierderi, % vol., | max. | 3,5 | |
| Presiunea de vapori, mm Hg, | max. | | 121 - 80 |
| - vara * | | 500 | |
| - iarna * | | 600 | |
| Sulf, % | max. | 0,1 | 119-76 |
| Coroziune pe lama de cupru, (2 h la 100°C), | | negativ | 40-73 |
| Gume actuale, mg/100 $cm^3$, | max. | 3 | 49-70 (metoda II) |
| Perioada de inducție, min, | min. | 300 | 312-89 |
| Indice de neutralizare, mg KOH/100 $cm^3$, | max. | 2 | 23-81 |
| Aciditate minerală și alcalinitate, | | lipsă | 22-64 |
| Conținut de benzen, %, | max. | 5 | pct. 4,2, |
| Apă și impurități mecanice | | lipsă | 176-80 pct. 4.1. |

* Se consideră vară perioada între 1 aprilie - 30 septembrie, iar iarnă perioada dintre 1 octombrie - 31 martie.
Pentru cifra octanică Motor și conținutul de compuși oxigenați (MTBE, TAME) se culeg date pentru înscriere în standard.
Benzina Premium fără plumb se fabrică la S.C. ARPECHIM S.A. Pitești, S.C. PETROBRAZI S.A. Ploiești și S.C. RAFO S.A Onești.

## Concluzii

În cadrul lucrării se prezintă stadiul actual privind obținerea de benzine fără plumb pe plan mondial și în România, precum și măsurile preconizate vizând alinierea calității benzinelor românești la normele europene.

Experimentările realizate au evidențiat avantajele utilizării eterilor organici (MTBE, TAME) și a alcoolilor (metanol), în calitate de componenți antidetonanți pentru benzine auto.

Cercetările efectuate în acest scop au permis stabilirea unor rețete de carburanți pe bază de benzine-metanol și benzine-eteri (MTBE, TAME), cu proprietăți caracteristice benzinelor "PREMIUM". Acestea s-au concretizat prin elaborarea de către RAFIROM a unui standard pentru fabricarea benzinelor fără plumb (PREMIUM FP).

## Bibliografie


1. ANGHELACHE, I., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 1, 1994, p. 5
2. ANGHELACHE, I., Noi combustibili pentru automobile, Ed. Tehnică, București, 1993
3. ANGHELACHE, I., Carburanți pe bază de benzine-MTBE-alcooli, lucrări de cercetare, IPG, Ploiești, 1981-1995
4. DOUAUD, A., Hydroc. Proc., **74**, nr. 2, 1995, p. 55
5. MANEA, G., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 8, 1993, p. 699
6. OPRESCU, I. și CRIȘAN, G., Informare documentară pentru construcții de mașini, nr. 10-11, 1994
7. POPA, G., D., Carburanți pe bază de benzine - MTBE - Alcooli, lucrări de cercetare, ICERP Ploiești, 1981-1990
8. *** 37th International Conference on Petroleum Proceedings, I, II, martie, Bratislava, 1995
9. *** 14 th World Petroleum Congres, Stavanger, 1994
10. *** CEE-European Symposion-Auto Emissions-2000, Brussels, septembrie 1992
11. *** UOP Refining Technology Conference, 1995
12. *** Fundamentarea Programului de Retehnologizare-Modernizare în Industria de Prelucrare a Petrolului, ICERP-Ploiești, 1995
13. *** Oil an Gas Journal, **17**, ian. 1994, p. 19
14. *** Hydroc. Proc. **74**, nr. 2, 1995, p. 51


Intrat în redacție: 8 II 1996

DANIELA APOSTOL
PAUL ROŞCA
DAN MANDALOPOL
VASILE MATEI

# Studiul depunerilor de cocs şi al distribuţiei produselor de reacţie în procesul de piroliză a unor fracţii petroliere tip petrol şi motorină

C.Z.: 66.092:665.5

*The study comprises the results of the experiments achieved on the pyrolysis of some oil fractions - of oil type - and medium oil. The conversions, the quantity of formed coke as well as the coke yield in comparison with the raw material were observed. The correlations between the reaction time and coke formation rate were got.*

Depunerile de cocs în serpentina de reacţie a cuptoarelor de piroliză variază în funcţie de o multitudine de parametri, printre cei mai importanţi fiind: natura chimică, impurităţile conţinute, limitele de distilare a materiei prime, temperatura de reacţie, mărimea conversiei şi natura suprafeţei metalului din care se construiesc tuburile cuptorului. În cazul folosirii motorinei ca materie primă, limitarea duratei de funcţionare nu se datorează cocsării ţevilor cuptorului, ci murdăririi ţevilor răcitorului de gaz cracat [1, 3].

Lipsa unor fracţiuni lichide uşoare, de tip benzine, în cantităţi suficiente, a impus orientarea producătorilor de olefine către utilizarea unor petroluri şi motorine, pentru care sunt însă necesare tehnologii şi cuptoare de piroliză specifice acestora.

**Partea experimentală**

Fracţiunea de petrol şi fracţiunea de motorină folosite ca materie primă sunt caracterizate în tabelul 1. Din datele acestui tabel se constată că proporţia de carbon în structuri aromatice este redusă, ambele materii prime având proporţii de peste 65% carbon în structuri parafinice. În urma experimentărilor de piroliză realizate într-o instalaţie micropilot, s-au determinat conversia, cantitatea de cocs formată şi randamentul de cocs faţă de materia primă. Pentru petrol şi motorină s-a lucrat la mai multe temperaturi şi timpi de reacţie. Petrolul a fost pirolizat la temperaturi de 775°, 800° şi 825°C într-un interval de timpi de reacţie cuprinşi între circa 0,07 s şi 0,6 s (tabelul 2).

Piroliza motorinei s-a putut face complet numai la 775°C.

La 800°C depunerile mari de cocs nu au permis utilizarea unor timpi de reacţie mai mari de 0,255 s, iar la 825°C depunerile de cocs, extrem de mari, în special în răcitorul de efluent, nu au permis realizarea experimentărilor (tabelul 3).

Dr.ing. DANIELA APOSTOL, ing. PAUL ROŞCA, ing. VASILE MATEI, Universitatea Petrol-Gaze Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie; dr.ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius" Constanţa, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PETROLULUI, MOTORINEI ȘI ALE AMESTECURILOR LOR

| Materia primă | Caracteristici | | | | | Compoziția pe grupe structurale | | | | | Curba de distilare, °C | | | | | | | | | | | Temperatura de fierbere medie volumetrică, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Densitate $d^{20}_4$ | Masa molară, kg/kmol | Factor de caracterizare | Aciditate organică, mg KOH/100 $cm^3$ | Indice de refracție $n^{20}_D$ | $C_P$ | $C_N$ | $C_A$ | $R_A$ | $R_N$ | inițial | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% | 90% | final | |
| Petrol | 0,7982 | 170 | 12,25 | 0,088 | 1,4485 | 71,3 | 16,4 | 12,3 | 0,253 | 0,360 | 140 | 186 | 191 | 197 | 202 | 208 | 211 | 221 | 230 | 242 | 274 | 211 |
| Motorină | 0,8210 | 203 | 11,80 | 2,90 | 1,4604 | 67,6 | 18,8 | 13,6 | 0,332 | 0,493 | 180 | 205 | 214 | 223 | 235 | 250 | 260 | 278 | 296 | 323 | 331 | 256 |

**Tabelul 2**

DATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA PIROLIZA PETROLULUI

| Nr. exp. | Condiții de lucru | | | Conversie, % | Cocs format, g | Randament cocs, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | timp de reacție, s | temperatură, °C | apă / materie primă, kg/kg | | | |
| 1 | 0,067 | 775 | 0,8 | 35,4 | 0,1988 | 0,105 |
| 2 | 0,085 | 775 | 0,8 | 37,9 | 0,2357 | 0,151 |
| 3 | 0,350 | 775 | 0,8 | 47,9 | 0,4544 | 0,355 |
| 4 | 0,598 | 775 | 0,8 | 50,4 | 0,4648 | 0,441 |
| 5 | 0,596 | 775 | 0,8 | 52,3 | 0,3349 | 0,452 |
| 6 | 0,071 | 800 | 0,8 | 38,7 | 0,2904 | 0,150 |
| 7 | 0,099 | 800 | 0,8 | 39,4 | 0,3216 | 0,194 |
| 8 | 0,337 | 800 | 0,8 | 48,9 | 0,5493 | 0,457 |
| 9 | 0,441 | 800 | 0,8 | 51,8 | 0,5104 | 0,488 |
| 10 | 0,554 | 800 | 0,8 | 53,2 | 0,4074 | 0,552 |
| 11 | 0,095 | 825 | 0,8 | 43,8 | 0,6114 | 0,349 |
| 12 | 0,192 | 825 | 0,8 | 48,9 | 0,8862 | 0,596 |
| 13 | 0,260 | 825 | 0,8 | 53,9 | 0,8588 | 0,613 |
| 14 | 0,336 | 825 | 0,8 | 56,40 | 0,6803 | 0,723 |
| 15 | 0,413 | 825 | 0,8 | 60,1 | 0,4208 | 0,728 |

**Tabelul 3**

DATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA PIROLIZA MOTORINEI

| Nr. exp. | Condiții de lucru | | | Conversie, % | Cocs format, g | Randament cocs, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | timp de reacție, s | temperatură, °C | abur / materie primă, kg/kg | | | |
| 16 | 0,032 | 775 | 1 | 30,7 | 0,3348 | 0,175 |
| 17 | 0,397 | 775 | 1 | 38,9 | 0,7746 | 0,609 |
| 18 | 0,269 | 775 | 1 | 36,9 | 0,8455 | 0,549 |
| 19 | 0,482 | 775 | 1 | 41,9 | 0,7405 | 0,694 |
| 20 | 0,586 | 775 | 1 | 43,4 | 0,5019 | 0,719 |
| 21 | 0,041 | 800 | 1 | 30,6 | 0,6422 | 0,378 |
| 22 | 0,185 | 800 | 1 | 36,0 | 0,7647 | 0,647 |
| 23 | 0,255 | 800 | 1 | 38,1 | 0,6304 | 0,692 |

**Rezultate şi discuţii**

Variaţia conversiei în funcţie de timpul de reacţie şi de temperatură este prezentată, pentru cele două materii prime în figurile 1 şi 2. Se constată că, aşa cum era de aşteptat, conversia creşte în cazul ambelor materii prime odată cu creşterea timpului de şedere în zona de reacţie şi a temperaturii, atingând pentru petrol, la temperatura de 825°C, o valoare maximă de 60%, iar pentru motorină la temperatura de 800°C, o valoare maximă de 38,1%. Creşterea este mai mare de la 775°C la 800°C pentru petrol (50,2%) decât pentru motorină ( 24,1%), fapt explicat prin energia aparentă de activare mai mare la petrol decât la motorină.

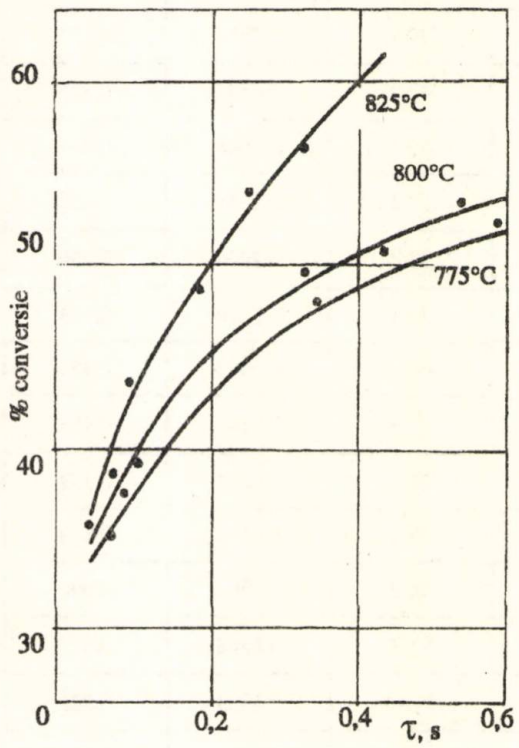



Fig. 1. Variaţia conversiei în raport cu timpul de reacţie la piroliza petrolului

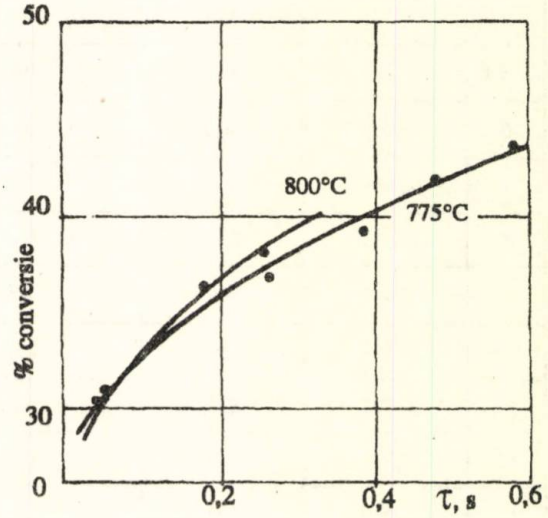



Fig. 2. Variaţia conversiei în raport cu timpul de reacţie la piroliza motorinei

Se remarcă, de asemenea, pentru cele trei temperaturi utilizate la piroliza petrolului, o influenţă majoră a creşterii timpului de reacţie asupra conversiei. Astfel, la temperatura de 775°C creşterea timpului de reacţie cu 0,529 s (de la 0,067 la 0,596) a determinat o creştere a conversiei cu 17% (de la 35,4% la 52,3%), ceea ce înseamnă o viteză a conversiei de:

$$\frac{17,0}{0,529} = 32,1\% / s$$

În mod similar, la 800°C a rezultat o creştere a conversiei de 14,5% (de la 38,7% la 53,2%) la o creştere a timpului de 0,483 s (de la 0,071 s la 0,554 s), respectiv o viteză de transformare de:

$$\frac{14,5}{0,483} = 30\% / s$$

La temperatura de 825°C creşterea conversiei a fost de 16,3% (de la 43,8% la 60,1%) pentru o creştere a timpului de reacţie de 0,318 s (de la 0,095 s la 0,413 s).

A rezultat viteza conversiei egală cu:

$$\frac{16,3}{0,318} = 51,2\% / s$$

Considerând temperatura de 775°C şi 825°C, deci o creştere a acesteia cu 50°C, rezultă că viteza conversiei a crescut de la 32,1%/s la 51,2%/s, evidenţiind mărirea vitezei de reacţie cu temperatura.

În ceea ce priveşte variaţia randamentului de cocs pentru cele trei temperaturi menţionate şi creşterile de timp de reacţie corespunzătoare, rezultă o mărire a depunerilor de cocs atât cu temperatura,

cât şi cu timpul de reacţie. Astfel, din tabelul 2 rezultă şi faptul că valorile randamentului de cocs cresc cu temperatura, pentru aceeaşi mărime a timpului de reacţie.

Se pot prezenta spre exemplificare valori ale vitezei de formare a cocsului la cele trei temperaturi:

- la temperatura de 775°C:

$$\frac{0,452-0,105}{0,596-0,067}=\frac{0,347}{0,529}=0,65\%\ \text{cocs / s}$$

- la temperatura de 800°C:

$$\frac{0,552-0,150}{0,554-0,071}=\frac{0,402}{0,483}=0,83\%\ \text{cocs / s}$$

- la temperatura de 825°C:

$$\frac{0,728-0,349}{0,413-0,095}=\frac{0,379}{0,318}=1,19\%\ \text{cocs / s}$$

Din aceste calcule rezultă că valoarea depunerilor de cocs pe unitatea de timp de reacţie, respectiv viteza de formare a cocsului, creşte cu temperatura.

Fracţiunea de motorină, aşa cum s-a arătat, a fost experimentată numai la două temperaturi: 775°C şi 800°C (tabelul 3). Ca şi în cazul fracţiunii de petrol, conversia a crescut odată cu timpul de reacţie, această creştere fiind însă mai puţin accentuată. Astfel, la temperatura de 775°C, o creştere a timpului de reacţie de la 0,032 s la 0,586 s, deci o diferenţă de 0,554 s a determinat o creştere a conversiei de la 30,7% la 43,4%, deci de 12,7%, ceea ce înseamnă o viteză de creştere a conversiei de:

$$\frac{12,7}{0,554}=22,9\%\ /\ \text{s}$$

La temperatura de 800°C a rezultat o viteză de:

$$\frac{38,1-30,6}{0,255-0,041}=35,0\%\ /\ \text{s}$$

Este evident că mărirea temperaturii de reacţie duce la o creştere a vitezei de transformare. Conversia creşte de la 22,9%/s la 775°C la 35,0%/s la 800°C, rezultând o creştere a vitezei cu 52,8%/s, la o creştere a temperaturii cu 25°C.

Referitor la variaţia randamentului de cocs se remarcă următoarele corelaţii ale creşterii timpilor de reacţie şi ale creşterii randamentelor de cocs, pentru cele două temperaturi. La 775°C timpul de reacţie a crescut de la 0,32 s la 0,586 s, iar randamentul de cocs de la 0,175% la 0,719%, în timp ce pentru temperatura de 800°C, timpul de reacţie a crescut de la 0,041 s la 0,255 s, iar randamentul de cocs de la 0,378% la 0,692%.

Exprimate ca viteză de creştere a randamentului de cocs pe unitatea de timp, rezultă valorile:

- la temperatura 775°C:

$$\frac{0,719-0,175}{0,586-0,032}=\frac{0,544}{0,554}=0,98\%\ \text{cocs / s}$$

- la temperatura de 800°C:

$$\frac{0,692-0,378}{0,255-0,041}=\frac{0,314}{0,214}=1,46\%\ \text{cocs / s}$$

Din mărimea acestor valori se poate aprecia că viteza de depunere a cocsului creşte cu temperatura, pentru aceeaşi materie primă.

Se observă ca interesantă comparaţia acestor depuneri cu valorile depunerilor de cocs în cazul pirolizei petrolului, la aceleaşi temperaturi. Astfel, la 775°C, pentru petrol, viteza de formare a cocsului a fost de 0,63% cocs/s, comparativ cu valoarea de 0,98% cocs/s pentru motorină. La temperatura de 800°C, în cazul pirolizei petrolului, valoarea vitezei de formare a cocsului a fost de 0,83% cocs/s, în timp ce, pentru motorină, a rezultat o viteză de formare a cocsului egală cu 1,46% cocs/s, deci evident mai mare.

**Concluzii**

1. Pentru micşorarea depunerilor de cocs în cuptorul de piroliză a unei materii prime tip petrol, este necesară reducerea timpului de reacţie, aceasta mai ales la temperaturi ridicate, unde viteza de formare a cocsului pe unitatea de timp este mai mare.

2. Scăderea timpului de reacţie la temperaturi mari duce la o scădere mai puternică a depunerilor de cocs, decât a conversiei petrolului.

3. Piroliza unor fracţiuni de motorină a dus la concluzii similare, însă cu valori diferite ale parametrilor măsuraţi.

4. În cazul motorinelor, vitezele conversiilor au fost mai mici, comparativ cu fracţiunile de petrol, iar vitezele de formare a cocsului au fost mai mari.

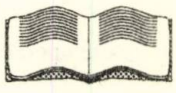
**Bibliografie**


1. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V şi IVĂNUŞ, Gh., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980
2. ALBRIGHT, L.F., CRYNES, B.L. şi CORCORAN, W.H., Pyrolysis: Theory and Industrial Practice, Academic Press, New York, 1983
3. GHOSH, K.K. şi KUNZRU, D., Ind. Eng. Che, Res., **27**, nr. 4, 1988, p. 559
4. BARTENSTEIN, H., Pyrolysis and coking: Fundamentals and process, Erdol und Kohle-Erdgas Petrochemie Vereinigt mit Brennstaff-Chemie, 1990



Intrat în redacţie: 15 V 1996


# Recenzie



ROESKY, H.W. şi MÖCKEL, K.:
*Chemical Curiosities. Spectacular Experiments and Inspired Quotes*
(**Curiozităţi chimice. Experienţe spectaculoase şi citări inspirate**),
Ed.VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996

Lucrarea este traducerea din limba germană, cu un cuvânt înainte de R. Hoffmann, precedată de o prefaţă, în care sunt descrise 124 de experienţe spectaculoase. Acestea, prin selecţia lor, pot trezi curiozitatea ştiinţifică şi gustul pentru chimie pentru tinerii atraşi spre această disciplină sau ştiinţele experimentale. Multe dintre experienţe sunt clasice şi mulţi chimişti mai vârstnici le cunosc din lucrările scrise pentru chimiştii amatori, ca: G.Giurgea, *Chimia fără formule*; L.Petrescu, *Minuni în eprubetă*, *Chimia între noi*, *Ziarul Ştiinţelor* etc. Dar sunt şi multe experienţe noi, ca, de exemplu, structuri fractale obţinute din argint, compuşi de incluziune ai eterului coroană, autoorganizarea în soluţii, chemo-luminiscenţă, oxigen singlet, efectul de seră, reacţia Belousov-Zabotinsky etc.

Fiecare experienţă constituie, practic, un capitol separat în care, ca introducere, sunt citate date ce pot avea o legătură cu experimentele descrise de mari personalităţi ca profetul Ieremia, Goethe, Whitmann, Nietzsche, Thomas Mann, Salvador Dali, Montaigne şi mulţi alţii.

Se dau date despre aparatura utilizată (foarte simplă şi existentă, practic, în toate liceele), substanţe (de asemenea, cele mai uzuale), explicaţia fenomenului, rezolvarea deşeurilor (lucru foarte important) şi, în cele mai multe cazuri, bibliografie şi fotografii.

Lucrarea se încheie cu un index al personalităţilor citate şi un index de subiecte.

Lucrarea este utilă, în primul rând, profesorilor din învăţământul preuniversitar, care, pentru a face studiul chimiei cât mai atractiv, pot apela la aplicarea experienţelor, cât şi la citatele din text, ca mod de îmbogăţire a cunoştinţelor ştiinţifice de chimie.

C.-A. Cociaşu

SÂNZIANA ROȘCA
ANCA MARTON
SORIN ROȘCA

# Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari

## I. Cinetica reacției *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini, în dimetilformamidă

C.Z.: 547.562

*Kinetic measurements in the reaction of p-nitrohalogenobenzenes with alkali phenoxides, in DMF, are reported. Several peculiarities in the kinetic pattern of this reaction have been noticed: decrease with conversion of the observed second order rate constants ($k_2^{obs}$); dependence of the "initial" rates (measured up to 10-15% conversion) on the nature of the alkali cation and on initial concentration of the alkali phenoxide; sensitivity of the reaction rate to special salt effect. All observed effects are rationalized by a mechanism involving a partial dissociation of ion-paired alkali phenoxide in dipolar aprotic solvent and setting in evidence of the "free" phenoxide ion as reactive nucleophile. This mechanism provides a route to derive real second order rate constants ($k_2^{real}$).*

Rezultate recente indică o creștere a interesului referitor la sinteza derivaților substituiți ai difenileterului. Acest interes este determinat de utilitatea compușilor cu structura menționată în mai multe domenii de aplicare: o bogată literatură de brevete arată utilizări în producerea de poliamide și poliimide [1,2], ierbicide [3-7], compuși cu acțiune antidepresivă [8], antivirală [9] sau antibiotică [10], precum și alte utilizări tehnice (de exemplu fluide dielectrice pentru impregnare [11]).

Metodele de sinteză propuse se bazează pe substituția nucleofilă a unor halogenoderivați aromatici activați prin substituenți atrăgători de electroni, cu fenoxizi alcalini substituiți. Sunt descrise numeroase variante de efectuare a acestei reacții incluzând sistemul clasic (reacții Ullmann cu catalizatori de cupru sau săruri cuproase [12,13], utilizarea de catalizatori de transfer de fază de tipul sărurilor cuaternare de amoniu [14-17] sau eterilor coroană [18], precum și efectuarea reacțiilor în solvenți aprotici. Pentru această ultimă variantă au fost încercați, cu rezultate variabile, solvenți de tipul triclorobenzen [5], N-metilpirolidona [19], chinolina [20] și, îndeosebi, dimetilsulfoxid (DMSO) [8,21-22] sau dimetilformamida (DMF) [2,23-26].

Este cunoscut de multă vreme faptul că solvenții aprotici dipolari posedă un moment electric mare (în general mai mare decât al solvenților protici uzuali) și partea negativă a dipolului mai expusă decât cea pozitivă [27]. Din acest motiv cationii pot fi puternic solvatați, iar anionii, îndeosebi cei puțin voluminoși, sunt mult mai slab solvatați. Este de așteptat deci ca reactivitatea anionilor fenoxid să fie sensibil mărită în solvenți aprotici dipolari în comparație cu solvenții protici. Această prevedere este confirmată de numeroase rezultate experimentale: pentru reacția *p*-nitroiodobenzenului cu fenoxid de sodiu, măsurătorile cinetice au arătat o creștere a vitezei de reacție în DMF față de metanol de peste $10^5$ ori [26]. Efecte similare sunt descrise pentru multe alte reacții de substituție nucleofilă aromatică și alifatică [28-30]. Aceasta face ca utilizarea solvenților aprotici dipolari în reacția fenoxizilor cu halogenoderivați aromatici să rămână o variantă interesantă, cu avantaje de cost importante, pentru sinteza tehnică a difenileterilor substituiți.

Ing. SÂNZIANA ROȘCA, ing. ANCA MARTON, prof. dr. ing. SORIN ROȘCA, Universitatea 'Politehnica, București, Facultatea de Chimie Industrială

În ciuda acestui interes clar, este surprinzător faptul că nu există în prezent un studiu mecanistic al reacției fenoxizilor cu halogenoderivați aromatici bazat pe un model cinetic fundamental, care să permită apoi evaluarea prin calcul a condițiilor de sinteză pentru multitudinea de derivați substituiți de difenileter care prezintă interes practic. De exemplu, deși este bine cunoscut faptul că în solvenți aprotici dipolari fenoxizii alcalini prezintă asocieri în perechi de ioni intime sau agregate superioare [22,31-32] problema nu este rezolvată în esența ei (deducerea valorilor pentru gradul de disociere din perechile de ioni și respectiv viteze specifice reale) ci se recomandă artificii pentru diminuarea influenței asocierii: lucrul cu soluții foarte diluate [22] și măsurători cinetice la conversii mici (viteze "inițiale") [31,32].

Un prim obiectiv al seriei de lucrări referitoare la substituția nucleofilă aromatică îl constituie elucidarea schemei mecanistice în reacția *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini în DMF. Pe această bază este apoi determinată reactivitatea substraturilor de tip *p*-nitrohalogenobenzeni (pentru seria de halogeni F, Cl, Br, I) în reacția cu fenoxizi alcalini. În sfârșit, pe baza datelor mecanistice și cinetice obținute se preconizează deducerea parametrilor pentru relații lineare de energie liberă care să permită calculul reactivității pentru numeroase perechi de reactanți și deci prevederea condițiilor concrete de sinteză (temperatură și timp de reacție) pentru atingerea conversiilor convenabile.

Alegerea sistemului de reacție studiat, *p*-nitrohalogenobenzeni cu fenoxizi alcalini, în DMF, este făcută ținând seama de următoarele considerente:

În primul rând interesul preparativ rezultat din utilizările difenileterilor substituiți așa cum s-a arătat mai sus. În al doilea rând sistemul de reacție studiat poate fi privit ca un model tipic de reacție de substituție nucleofilă aromatică în care agentul nucleofil prezintă o creștere mare a nucleofilicității în solvenți aprotici dipolari [33].

În nota de față sunt prezentate rezultatele privind cinetica reacției *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini, în DMF.

**Partea experimentală**

*Fenoxid de litiu.* Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 30 ml metanol și 0,69 g (0,1 atom gram) litiu. După dizolvarea litiului soluția se diluează cu 30 ml apă și se adaugă în porțiuni, cu agitare, o soluție de 8,5 g (0,09 moli) fenol în 50 ml amestec 1:1 metanol-apă. Se evaporă, sub presiune redusă, cea mai mare parte din solvent, reziduul se filtrează și se recristalizează de două ori din amestec eter-acetonă. Se obțin 8 g (80%) fenoxid de litiu. Verificarea purității prin titrare acidimetrică indică un conținut de minim 99,2% fenoxid de litiu.

*Fenoxid de sodiu.* A fost obținut după procedura descrisă de Kornblum și Lurie [34].

Un amestec format din 50 g (0,53 moli) fenol și 21,3 g (0,53 moli) hidroxid de sodiu în 200 ml soluție alcool-apă (1:1) se evaporă la sec. Reziduul se recristalizează din apă și se obțin 50 g (81%) fenoxid de sodiu. După o nouă recristalizare din acetonă-eter, produsul se spală repetat cu eter și se păstrează sub un strat de eter de petrol (fracțiunea cu *p.f.* 35-40°). Înainte de a fi folosit, se usucă în vacuum (5 mm col. Hg) la 50°, timp de 2h. Verificarea purității prin titrare acidimetrică indică un conținut de minimum 99,5% fenoxid de sodiu.

*Fenoxid de potasiu.* Urmând procedura descrisă mai sus pentru fenoxidul de sodiu, din 50 g (0,53 moli) fenol și 29,8 g (0,53 moli) hidroxid de potasiu s-au obținut 60,3 g (85,5%) fenoxid de potasiu brut. Purificarea, păstrarea și pregătirea pentru utilizare în măsurătorile cinetice, identice cu cele descrise pentru fenoxidul de sodiu. Conținutul de fenoxid de potasiu, 99,3%.

*p-Nitroclorobenzen și p-nitrobromobenzen.* Sorturi p.a. din comerț (Fluka) au fost uscate în vacuum (5 mm col. Hg), timp de 3h la 120°, înainte de întrebuințare.

*Dimetilformamida.* Calitatea "Lösungsmittel fur die Spektroskopie" din comerț (Merck) a fost uscată pe o sită moleculară 4A și apoi distilată sub presiune redusă, în curent de argon.

*Măsurători cinetice.* Într-un flacon cu dop se cântărește fenoxid alcalin (pentru a obține aproximativ concentrația dorită), se dizolvă în 50 ml DMF și se termostatează la 25±0,05°. La această soluție se adaugă cantitatea calculată de *p*-nitrohalogenoderivat, dizolvată în același solvent și termostatată la 25°. Se agită imediat energic (timp zero).

La intervale regulate de timp se scot probe a câte 5 ml, reacția este stopată prin introducere într-un exces exact cunoscut de soluție de acid clorhidric 0,025 N și se adaugă 10 ml acetonă pentru obținerea unei soluții limpezi. Conversia este determinată prin dozarea acidimetrică a excesului de acid clorhidric. Titrarea potențiometrică cu electrozi de sticlă și calomel a dus la rezultate concordante.

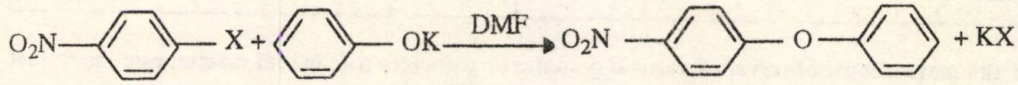
Pentru o serie de şarje efectuate în paralel conversia a fost determinată prin titrarea potenţiometrică a ionilor de halogenură ($Cl^-$, $Br^-$) cu o soluţie de azotat de argint 0,025 N. Reacţia a fost stopată în aceste cazuri prin introducerea probei într-un exces de soluţie de acid azotic 0,1 N. Măsurătorile potenţiometrice au fost efectuate cu un dispozitiv cu electrozi de Pt, Ag şi înregistrare automată. Rezultatele bazate pe dozarea ionilor fenoxid şi respectiv halogenură au fost concordante în limitele unei erori de ± 2%.

*Verificarea structurii produsului de reacţie.* Una din şarjele în care reacţia *p*-nitroclorobenzenului cu fenoxid de potasiu a fost dusă până la conversie ridicată (peste 95%) a fost replicată în scop preparativ. Produsul de reacţie a fost turnat în apă, substanţa organică a fost extrasă cu eter, spălată cu apă şi eterul îndepărtat prin evaporare. Reziduul a fost recristalizat din metanol obţinând, cu randament de 90%, *p*-nitrodifenileter, *p.t.* 61° (lit, [35] *p.t.* 61,5°).

**Rezultate şi discuţii**

*a) Măsurători cinetice la conversii mari*

Reacţia studiată este prezentată în schema (1)




(1)

$X \equiv Cl, Br$

Măsurătorile cinetice au fost efectuate la temperatura de 25° conform celor descrise la Partea experimentală.

Constanta de ordinul doi experimentală ($k_2^{obs}$) a fost calculată, la diferite conversii, pe baza ecuaţiei de viteză (2):

$$\text{viteza} = k_2^{obs} [ArX] [KOPh] \quad (2)$$

în care [ArX] este concentraţia substratului *p*-nitrohalogenobenzen;

[KOPh] - concentraţia fenoxidului de potasiu.

Rezultatele sunt prezentate în tabelele 1şi 2. După cum se observă din aceste tabele valorile $k_2^{obs}$ variază sensibil în cursul reacţiei suferind o descreştere monotonă. Această alură este comună atât reacţiei *p*-nitroclorobenzenului (tabelul 1) cât şi *p*-nitrobromobenzenului (tabelul 2) cu fenoxidul de potasiu. Se poate observa, însă, din compararea celor două tabele că efectul este mai pronunţat în cazul în care substratul este *p*-nitrobromobenzen, în care caz viteza specifică observată scade cu 25% la o variaţie a conversiei între 10-50%.

Această comportare nu poate fi explicată prin existenţa unei reacţii inverse, a *p*-nitrodifenileterului cu ionul de halogenură, întrucât aşa cum se vede din tabelele 1şi 2 (cum a rezultat şi din experienţe separate duse la timpi de reacţie mai mari) conversia atinge valori peste 90%, reacţia fiind deci practic completă în sensul formulat de ecuaţia (1).

Explicaţia care se propune se bazează pe ipoteza că specia nucleofilă activă este ionul fenoxid "liber" disociat din perechea de ioni intimă cu metalul alcalin, conform echilibrului (3):

$$M^+PhO^- \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} M^+ + PhO^- \quad (3)$$

O astfel de interpretare a fost dată şi în cazul unor reacţii de alchilare a fenoxizilor de sodiu şi potasiu în diverşi solvenţi aprotici [31,32] pentru a explica faptul că ordinul de reacţie în raport cu fenoxidul alcalin este subunitar (în anumiţi solvenţi ordinul este 0,5 ceea ce ar corespunde unei disocieri foarte reduse a fenoxidului alcalin).

În ipoteza formulată viteza de reacţie este descrisă de ecuaţia de viteză (4):

$$\text{viteza} = k_2^{real} [ArX] [PhO^-] = k_2^{obs} [ArX] [KOPh] \quad (4)$$

Între constanta reală a reacţiei bimoleculare ($k_2^{real}$) şi constanta de ordinul doi experimentală ($k_2^{obs}$) se stabileşte uşor corelarea formulată în expresia (5), în care $\alpha$ reprezintă gradul de disociere conform echilibrului (3):

$$k_2^{real} \alpha = k_2^{obs} \quad (5)$$

**Tabelul 1**

CONSTANTE $k_2^{obs}$ PENTRU REACȚIA ArCl+KOPh → Ar-O-Ph+KCl (DMF; 25°)

$[Ar\text{-}Cl]_o = 2{,}72.10^{-2} mol.l^{-1}$; $[KOPh]_o = 1{,}90.10^{-2}$ mol.$l^{-1}$

| Conversia KOPh, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k_2^{obs} . 10^3$ ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | 4,30 | 4,18 | 4,10 | 4,02 | 3,98 | 4,00 | 3,95 |

**Tabelul 2**

CONSTANTE $k_2^{obs}$ PENTRU REACȚIA ArBr+KOPh → Ar-O-Ph+KBr (DMF; 25°)

$[Ar\text{-}Br]_o = 3{,}22.10^{-2} mol.l^{-1}$; $[KOPh]_o = 3{,}20.10^{-2}$ mol.$l^{-1}$

| Conversia KOPh, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k_2^{obs} . 10^3$ ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | 6,80 | 5,57 | 5,14 | 5,10 | 5,04 | 4,80 | 3,85 |

Pe de altă parte trebuie observat că variația gradului de disociere α în cursul reacției este incomplet ilustrată de echilibrul (3), întrucât halogenura alcalină MX formată, se găsește, de asemenea, într-un echilibru de disociere (6):

$$M^+X^- \underset{}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} M^+ + X^- \qquad (6)$$

Ținând seama de echilibrele (3) și (6) se poate prevedea că alura variației gradului de disociere α a fenoxidului alcalin în cursul reacției, depinde de mărimea relativă a constantelor de echilibru $K$ și $K'$. Pentru cazul în care $K' > K$ este de așteptat o scădere monotonă a valorii lui α și în consecință o descreștere a constantei de ordinul 2 experimentale ($k_2^{obs}$) paralelă cu creșterea conversiei în reacția (1).

Rezultatele experimentale prezentate în tabelele 1și 2 pot fi explicate în sensul celor arătate mai sus. Merită subliniat faptul că scăderea cea mai pronunțată a valorii $k_2^{obs}$ se manifestă în reacția în care se formează halogenura alcalină mai puternic disociată din perechi de ioni (KBr trebuie să fie mai disociată decât KCl, în DMF).

În cele ce urmează sunt prezentate rezultate care vizează obținerea altor dovezi experimentale în sprijinul modelului cinetic propus.

*b) Variația vitezei de reacție cu natura cationului din fenoxidul alcalin*

Este de așteptat ca natura cationului din fenoxidul alcalin să afecteze gradul de disociere în echilibrul (3) și în consecință valoarea $k_2^{obs}$. Pentru a putea compara rezultatele măsurătorilor cinetice este însă necesar a reduce la minimum variațiile implicate de modificarea conversiei. În acest scop a fost adoptată metoda măsurării vitezelor "inițiale" de reacție [31], adică la conversii mici (10-15%). Procedura se bazează pe ideea că la conversii atât de scăzute modificările determinate de deplasarea echilibrului (3) sunt mici, concentrațiile curente ale reactanților putând fi asimilate cu valorile lor inițiale. Pentru un asemenea domeniu variația conversiei în funcție de timp este practic liniară și valorile constantelor $k_2^{obs}$ pot fi satisfăcător calculate conform relației (7):

$$\text{viteza} = k_2^{obs} [Ar\text{-}X]_o [MOPh]_o \qquad (7)$$

Rezultatele măsurătorilor efectuate conform acestei proceduri, pentru o serie de fenoxizi alcalini, sunt prezentate în tabelul 3. În toate cazurile s-au folosit concentrații inițiale de fenoxid alcalin relativ apropiate pentru a elimina influența pe care acest factor o are asupra gradului de disociere. Din datele prezentate rezultă o variație semnificativă a constantei de reacție experimentale ($k_2^{obs}$). Aceasta trebuie atribuită, cu mare probabilitate, variației gradului de disociere din perechi de ioni a fenoxizilor alcalini (5) care urmează secvența $Li^+ < Na^+ < K^+$ *.

O astfel de interpretare confirmă ipoteza potrivit căreia specia nucleofilă activă în reacția (1) este anionul fenoxid disociat.

---

* Creșterea disocierii în această ordine decurge din relația Denison-Ramsey [36], care prevede că pentru perechi de ioni cu sarcini electrice identice disocierea crește paralel cu "distanța minimă" în perechea de ioni; pe de altă parte, razele "cristalografice" ale cationilor implicați sunt [37]: $Li^+$=0,60Å; $Na^+$=0,95Å; $K^+$=1,33 Å.

**Tabelul 3**

CONSTANTE $k_2^{obs}$ (VITEZE "INIȚIALE") PENTRU REACȚIA ArCl+$M^+PhO^-$ → Ar-O-Ph+$M^+Cl^-$ (DMF; 25°)

| $M^+$ | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ |
|---|---|---|---|
| $[M^+PhO^-]_o$, mol.$l^{-1}$ | $3,23.10^{-2}$ | $3,25.10^{-2}$ | $3,52.10^{-2}$ |
| $k_2^{obs}$ x$10^3$,l. $mol^{-1}s^{-1}$ | 0,085 | 1,55 | 3,36 |
| Valori relative | 1 | 18 | 39 |

*c) Influența concentrației inițiale a fenoxidului alcalin*

În tabelul 4 sunt prezentate valorile $k_2^{obs}$ calculate din viteze "inițiale" ale reacțiilor *p*-nitroclorobenzenului și *p*-nitrobromobenzenului cu fenoxid de potasiu la două concentrații inițiale diferite ale acestuia din urmă. Se constată atât pentru derivatul clorurat cât și pentru cel bromurat că valorile $k_2^{obs}$ scad prin mărirea concentrațiilor inițiale de fenoxid de potasiu.

Aceste scăderi sunt în perfectă concordanță cu modelul cinetic propus având în vedere diminuarea gradului de disociere prin creșterea concentrației inițiale de fenoxid de potasiu.

**Tabelul 4**

CONSTANTE $k_2^{obs}$ (VITEZE "INIȚIALE") PENTRU REACȚIA Ar-X+$K^+PhO^-$ → Ar-O-Ph+$K^+X^-$ (DMF; 25°)
$[Ar\text{-}X]_o = 3,02.10^{-2}$ mol.$l^{-1}$

| Nr.exp. | *X* | $[KOPh]_o$, mol.$l^{-1}$ | $k_2^{obs}$ x$10^3$, l.$mol^{-1}s^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | Cl | $1,60.10^{-2}$ | 4,5 |
| 2 | Cl | $3,74.10^{-2}$ | 3,3 |
| 3 | Br | $1,61.10^{-2}$. | 9,0 |
| 4 | Br | $3,70.10^{-2}$ | 6,6 |

*d) Influența unui adaos inițial de halogenură alcalină*

Problema influenței ionului comun ($M^+$) asupra echilibrului de disociere a fenoxidului alcalin a fost discutată mai sus. S-a arătat, de asemenea, că acest efect pare a fi responsabil de scăderea pe parcursul reacției, a constantei de ordinul 2 experimentale (secțiunea *a*).

Un asemenea efect, care survine în toate cazurile când specia nucleofilă activă apare într-un proces de disociere incompletă, poate fi demonstrat prin adaosul inițial, controlat al unei stări $M^+X^-$ (efect salin special [38]).

Rezultatele prezentate în tabelul 5 pun clar în evidență prezența unui efect salin special în reacția studiată. Valorile $k_2^{obs}$ au fost și în acest caz deduse din măsurători la viteze "inițiale", iar concentrațiile de fenoxid au fost practic identice pentru seriile de experiențe comparate (nr. 1-2, respectiv 3-5 din tabelul 5). Atât în reacția *p*-nitroclorobenzenului cât și a *p*-nitrobromobenzenului cu fenoxid de potasiu, un adaos inițial de halogenură alcalină produce o scădere importantă a constantei de ordinul 2 experimentale, fără îndoială ca rezultat al deplasării spre stânga a echilibrului (3) și micșorării gradului de disociere α.

Experiențele 3-5 arată că efectul de micșorare a vitezei de reacție observate este cu atât mai important cu cât concentrația de bromură de potasiu inițial adăugată este mai mare.

**Tabelul 5**

CONSTANTE $k_2^{obs}$ (VITEZE "INIȚIALE") PENTRU REACȚIA Ar-*X*+$K^+PhO^-$ → Ar-O-Ph+$K^+X^-$ (DMF; 25°)

| Nr. exp. | X | $[ArX]_o$, mol .$l^{-1}$ | $[KOPh]_o$, mol .$l^{-1}$ | $[KX]_o$, mol .$l^{-1}$ | $k_2^{obs}.10^3$, $l.mol^{-1}.s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cl | $2,72.10^{-2}$ | $1,61.10^{-2}$ | – | 4,5 |
| 2 | Cl | $2,72.10^{-2}$ | $1,59.10^{-2}$ | $1,53.10^{-2}$ | 3,8 |
| 3 | Br | $3,20.10^{-2}$ | $1,90.10^{-2}$ | – | 8,5 |
| 4 | Br | $3,20.10^{-2}$ | $1,90.10^{-2}$ | $1,02.10^{-2}$ | 6,5 |
| 5 | Br | $3,20.10^{-2}$ | $1,90.10^{-2}$ | $2,05.10^{-2}$ | 5,8 |

## Concluzii

În reacția *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini se observă următoarele aspecte cinetice particulare:

- în reacțiile efectuate la conversii mari se observă o scădere monotonă a constantei de ordinul 2 observată ($k_2^{obs}$) atât pentru *p*-nitroclorobenzen cât și pentru *p*-nitrobromobenzen.

- constantele $k_2^{obs}$ pentru viteze "inițiale" (la conversii de 10-15%) depind, la concentrații inițiale apropiate, de natura cationului din fenoxidul alcalin. Pentru cationii $Li^+$, $Na^+$ și $K^+$ acestea sunt în valori relative 1, 18 și 39.

- constantele $k_2^{obs}$ pentru viteze "inițiale" la concentrații diferite de fenoxid de potasiu scad pe măsura creșterii concentrației inițiale de fenoxid.

- se observă efect salin special la un adaos de halogenură alcalină.

Toate observațiile prezentate sunt în concordanță cu ipoteza potrivit căreia singura specie nucleofilă reactivă este anionul fenoxid "liber" format prin disocierea din pereche de ioni.

## Bibliografie


1. YAMAGUKHI, K., YOSHIKAWA, Y., SUGIMOTO, K., TANABE, Y. și YAMAGUKHI, T., Brevet Japonia 61.200.947/1986; Cf. CA **106**, 1987, 15046n
2. KAWAMURA, M. și MIZUNO, K., Brevet Japonia 01.272.558/1989; Cf. CA **112**, 1990, 216425w; Brevet Japonia 01.258.051/1989; Cf. CA **112**, 1990, 181872k
3. SEKIOKA, H., TAKENAKA, M., KAWAGUCHI, Y., TAKAMURA, S., NISHIMURA, M. și WATANABE, M., Brevet Eur. 23725/1979; Cf. CA **95**, 1981, 24525n
4. KIRBY, P. și GILKERSON, T., Brevet Anglia 2.035.309/1980; Cf. CA **94**, 1981, 83763r
5. WANG, Y., Huaxue Shije **26**, 1985, p. 171; Cf. CA **103**, 1985, 160163d
6. CARTWRIGHT, D., COLLINS, D.J. și GRIFFIN, D.A., Brevet Eur. 122.037/1984; Cf. CA **102**, 1985, 61941d
7. PARG, A., HAMPRECHT, G. și WUERZER, B., Brevet Germania Offen. DE 3.300.585/1984; Cf. CA **102**, 1985, 5916n
8. SHEPHERD, R.G., Brevet Anglia 2.060.620/1981; Cf. CA **95**, 1981, 168782s
9. MARKLEY, L.D., TONG, Y.C., DULWORTH, J.K., STEWARD, D.L., GORALSKI, C.T., JOHNSTON, H., WOOD, S.G., VINOGRADOFF, A.P. și BARGER, T.M., J. Med. Chem., **29**, 1986, p. 427
10. ABUZAR, S., SHARMA, S., GUPTA, S., MISRA, A. și KAHYAR, J.C., Indian J. Chem., **23B**, 1984, p. 1274
11. BAUR, R., OPPENLAENDER, K., STORK, K. și STRIKLER, R., Brevet Ger.Offen. DE 3.432.758/1986; Cf CA **105**, 1986, 34080c
12. FUKAWA, I., TANABE, T. și OOZONO, K., J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1992, p. 377
13. ARONSKAIA, N.I. și BEZUGLAI, V.D., J.Organ.Khim., **10**, 1974, p. 268
14. TODA, M., TAO, K., TAKEDA, M., FUJIKI, K., SUEOKA, S. și MAKISHIMA, H., Brevet Japonia 63 63.645/ 1988; Cf. CA **109**, 1988, 54476c
15. KAJIMOTO, N., NAGATA, T., WADA, M. și OKAZUKI, M., Brevet Japonia 63 17582/1988; Cf. CA **109**, 1988, 109999c
16. LI, Y., ZHANG, W. și LIU, Z., Hebei Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, **11**, 1991, p.67,Cf. CA **117**, 1992, 193940x
17. KANG, R., ZHU, J., LI, W. și LIU, S., Chin.Chem.Lett., **1**, 1990, p. 55; Cf. CA **114**, 1991, 81130q
18. SKRUNTS, L.K., KIPREANOVA, L.A. și GRAGEROV, I.P., Khim.Promisl., 1989, p. 471
19. BURLACIUC, C., PETRACHE, Gh., BRUMA, M. și CHIRIAC, C., Brevet România, 67852/1980
20. FOSTER, A.M. și MAUL, J.J., Brevet SUA 4877712/1983; Cf. CA **98**, 1983, 215316 s
21. ASAHI, CHEM.IND. Co.Ltd., Brevet Japonia 59.139.345/1984; Cf. CA **102**, 1985, 5912h
22. BARTOLI, G., CIMINALE, F. și TODESCO, P.E., J. Org. Chem., **40** , 1975, p. 872
23. BEREZINA, R.N., KORAUKHOVA, L.M., KRISANOVA, G.I., LUBENETS, E.G., KHMELNITSKII, A.G. și YAGODINA, O.V., Brevet URSS 1.583.355/1990; Cf. CA **114**, 1991, 81223x
24. GABA, I.D., DANDE, C.D., KATIYAR, R.S., GUPTA, G.K. și RAMANI, B.V., Brevet India, 162.575/1988; Cf. CA **110**, 1984, 213598c
25. OHTA, A. și IWASAKI, Y., Synthesis, 1982, p. 828
26. PARKER, A.J., J. Chem. Soc., 1961, p. 1328
27. MILLER, J. și PARKER, A.J., J.Amer.Chem.Soc., **83**, 1961, p. 117
28. BUNNETT, J.F., Quart.Rev., **12**, 1958, p. 1
29. MILLER, J., Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier Publ.Comp., Amsterdam, 1968
30. CRAMPTON, M.R., Org.React.Mech., **1991**, 1993, p. 229 (și articolele de ansamblu precedente din această serie)
31. UGELSTAD, J., BERGE, A. și LISTOV, H., Acta Chem. Scand., **19**, 1965, p. 208
32. BERGE, A., și UGELSTAD, J., Acta Chem. Scand., **19**, 1965, p. 742
33. ALEXANDER, R., KO, C.E., PARKER, A.G. și BROXTON, T.J., J.Amer.Chem.Soc., **90**, 1968, p. 5049
34. KORNBLUM, N. și LURIE, A.P., J.Amer.Chem.Soc., **85**, 1963, p. 1141
35. BAMKOLE, T.O., HIRST, J. și UDOESSIEN, E.I., J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 1973, p. 2114
36. DENISON, J.T. și RAMSAY, J.S., J.Amer.Chem.Soc., **77**, 1955, p. 2615
37. PRUE, J.E. și SHERRINGTON, P.J., Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 1795
38. PARKER, A.G., Quart. Rev., **16**, 1962, p. 163


Intrat în redacție: 26.IV.1996

AUGUSTIN CURTICĂPEAN
ENIKO TOMA
ALEXANDRU BOTAR

# Polioxometalați nesaturați ce conțin As(III), Sb(III) și Bi(III)

C.Z.: 542.957

*New polyoxometallates containing As(III), Sb(III) and Bi(III) were synthesized and then analyzed. These compounds are $XW_9O_{33}^{n-}$ type determining special similarities from the physical, chemical and structural properties points of view. The studies were aimed at the characterization of the synthesized polyoxometallic compounds and these studies were the thermogravimetric analysis, vibrational spectra IR field and electronic spectra in UV-VIS fields.*

Chimia polioxometalaților formați între ionul wolframat și As(III), Sb(III) și Bi(III) a constituit obiectul unor cercetări intense cu mulți ani în urmă [1-2]. Aceste cercetări s-au reluat recent [3-8]. Interesul pentru studiul acestor polioxowolframați fiind determinat de structura particulară a acestora și posibilitățile largi de aplicare practică.

Structura polioxometalaților nesaturați multivacanți de tip $XW_9O_{33}^{n-}$ (unde $X$ = As(II), Sb(III) și Bi(III), rezultă prin îndepărtarea unui grup trigonal (triplet de octaedre $MO_6$ adiacente) din structura Keggin completă $XM_{12}$. Absența grupelor $MO_6$ determină cavități în edificiul structural al polioxometalaților ce la conferă un caracter nesaturat. Astfel, ele pot reacționa ca liganzi multidentați cu diverși cationi îndeosebi cu cationii metalelor tranziționale, formând complecși cu stoichiometrii bine determinate de tipul $[M_3''(XW_9O_{33})_2]^{12-}$.

Polioxometalații ce conțin As(III), Sb(III) și Bi(III) prezintă posibilități largi de aplicare practică în analiza chimică, cataliză și îndeosebi în medicină [9-11]]. Se cunosc proprietățile terapeutice ale unor săruri de bismut [12,13].

În vederea largirii clasei polioxometalaților nesaturați multivacanți, s-a realizat sinteza și separarea în formă solidă, precum și analiza a trei polioxometalați nesaturați trilacunari ce conțin As(III), Sb(III) și Bi(III) de tipul: $Na_8[HAsW_9O_{33}]*15H_2O$.$Na_9[SbW_9O_{33}]*12H_2O$ și $Na_9[BiW_9O_{33}]*12H_2O$ notați prescurtat $HAsW_9$.$SbW_9$ și $BiW_9$.

**Partea experimentală**

Sinteza complecșilor s-a efectuat în mediu apos, prin reacția generală:

$$18Na_2WO_4+X_2O_3+18HCl \longrightarrow 2Na_9XW_9O_{33}+18NaCl+9H_2O$$

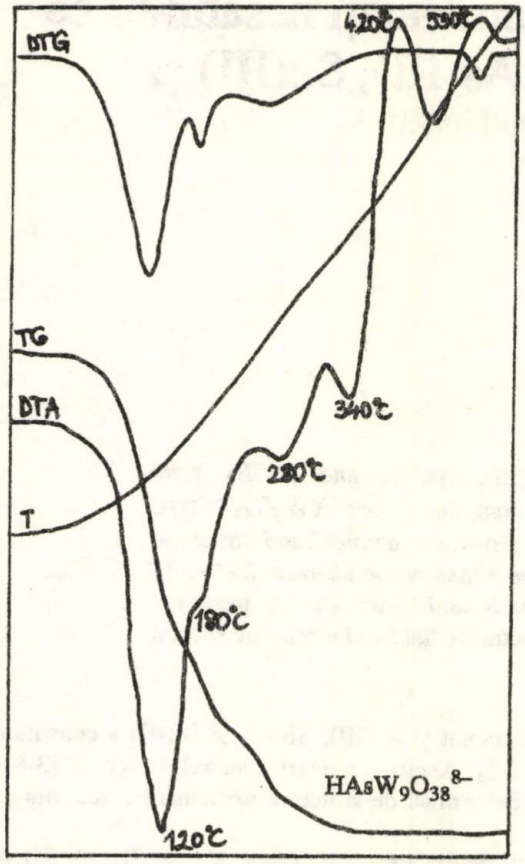
unde: $X$=As(III), Sb(III), Bi(III).

Analiza termografică și termodiferențială s-a efectuat cu un derivatograf OD-102 System, Paulik-Paulik-Erdely (MOM-Budapesta, Ungaria), într-un interval de temperatură de 20-600°C, cu viteză de încălzire 10°C/min. Probele luate în lucru au cântărit 400, 800, respectiv 900 mg.

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat cu un spectrometru UR (Carl Zeiss Jena RDG), pentru pregătirea probelor s-a folosit tehnica pastilării în bromură de potasiu. Spectrele s-au înregistrat la temperatura camerei, în domeniul 500-2000 $cm^{-1}$.

Pentru înregistrarea spectrelor în UV, s-a utilizat un spectrofotometru Specord UV-VIS (Carl Zeiss Jena RDG).

Ing. AUGUSTIN CURTICĂPEAN, ing. ENIKO TOMA, dr. ing. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca



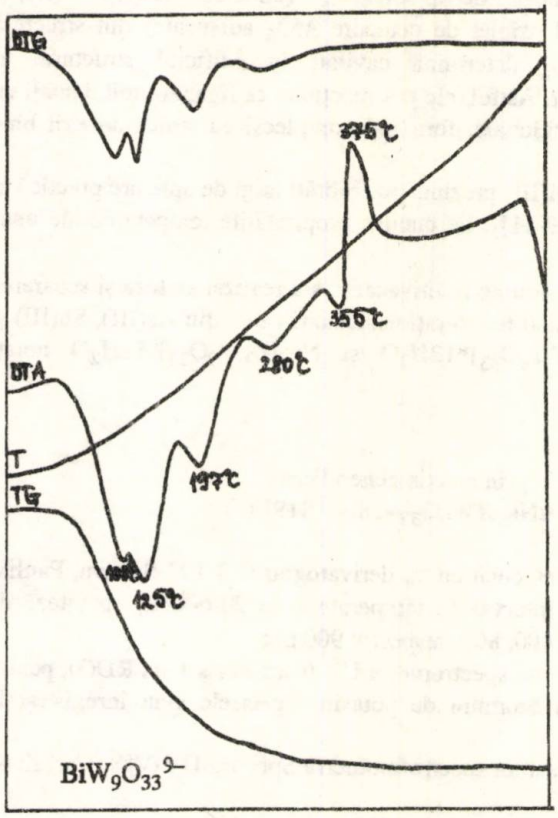

**Rezultate și discuții**

După cum se observă în figura 1, curbele termogravimetrice TG indică pierderea de masă cuprinsă între 60-350°C, respectiv 40-380°C. Fiind vorba de un proces de deshidratare, pierderea totală de masă exprimată în procente este, după cum urmează: 10,4% pentru $HAsW_9$, 7,62% pentru $SbW_9$ și 7,55% pentru $BiW_9$, ce corespunde unui conținut de 15,12 și 12 molecule apă de cristalizare.

Din curbele termodiferențiale DTA, se observă efectele termice, exoterme și endoterme, care au avut loc odată cu creșterea temperaturii. Efectele exo- și endoterme marchează transformările ce au loc în edificiul cristalin, declanșate prin pierderea apei, și începerea descompunerii edificiului heteropoli-wolframic cu formare de oxizi metalici. Distrugerea rețelei cristaline și degradarea edificiului poliatomic începe la temperaturi de 300-320°C.

Curbele termogravimetrice DTG arată că procesele de deshidratare decurg în trei etape succesive.

Spectrele de absorbție în IR evidențiază prin poziția benzilor de vibrație caracteristice, natura heteroatomilor primari, a atomilor adenzi, precum și tipurile de legătură prezente în structura polioxoanionilor studiați.



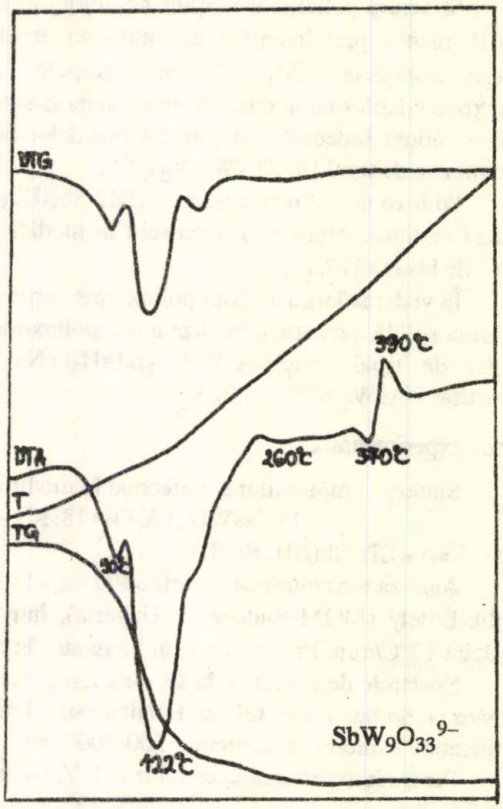
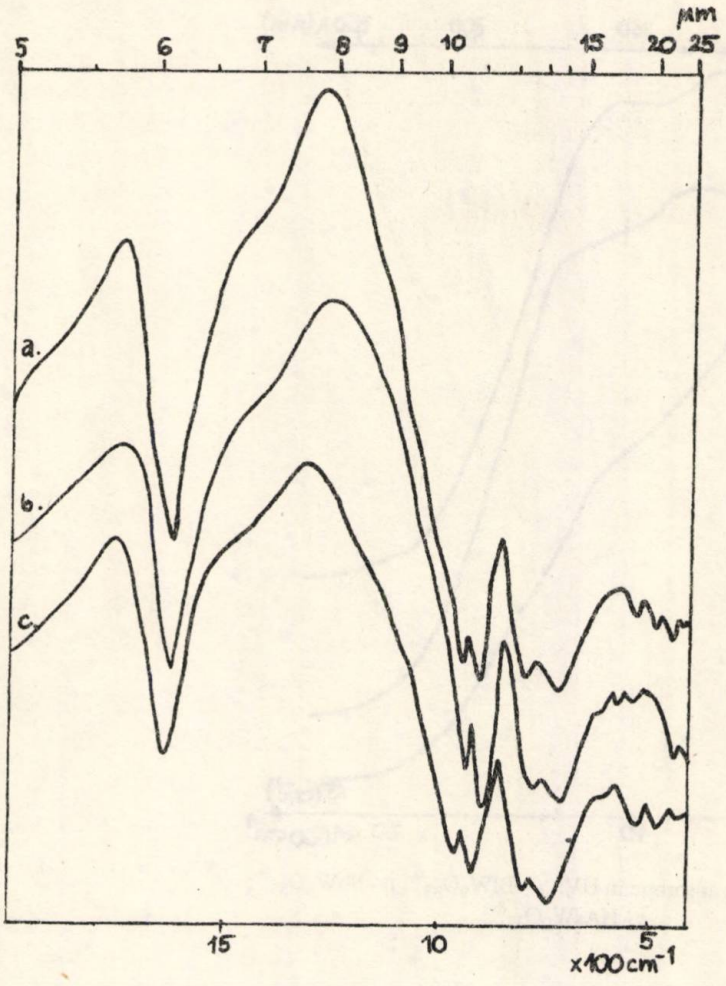




Fig. 1. Termogramele polioxoanionilor trilacunari

Înregistrarea spectrului în domeniul IR este redată în figura 2, iar valorile maximelor de absorbție și atribuțiile lor, în tabelul 1.




Benzile puternice ce se pot observa în domeniul 700-1000 $cm^{-1}$, sunt caracteristice polioxo-wolframaților. Benzile situate la 930-950 $cm^{-1}$ se pot asocia vibrațiilor W=0, iar cele situate la 710-780 $cm^{-1}$, vibrațiile W-O-W. Banda de absorbție intensă de la 1630 $cm^{-1}$ se datorează apei de rețea a polioanionilor.

Spectrele de absorbție în UV a polioxoanionilor studiați prezintă două benzi de transfer de sarcină caracteristice (fig. 3). Maximele situate între 220-235 nm (45600-42700 $cm^{-1}$) sunt datorate tranzițiilor electronice din legăturile tricentrice W-O-W. Benzile de transfer mai intense, situate la 255-268 nm (38500-36200 $cm^{-1}$) se corelează cu transferul de sarcină de la atomii de oxigen terminali, la atomii de wolfram din legăturile W=O.

Fig. 2. Spectre de absorbție în IR.
*a* - $SbW_9O_{33}^{9-}$; *b* - $BiW_9O_{33}^{9-}$;
*c* - $HAsW_9O_{33}^{8-}$

**Tabelul 1**

VALORILE MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ÎN IR
ALE CELOR TREI POLIOXOMETALAȚI NESATURAȚI TRILACUNARI

| Bandă de vibrație caracteristică, $cm^{-1}$ | | | Atribuirea |
|---|---|---|---|
| $HAsW_9O_{33}^{8-}$ | $SbW_9O_{33}^{9-}$ | $BiW_9O_{33}^{9-}$ | |
| 1630 (vs, sp) | 1620 (vs, sp) | 1640 (vs, sp) | $\delta_{H-O-H}$ |
| 950 (s,sp) | 930 (s,sp) | 940 (s,sp) | $\nu_{asW=O}$ |
| 910 (s,b) | 890 (s,b) | 900 (s,sp) | $\nu_{W-O-W}$ |
| 780 (m,b) | 780 (m,b) | 770 (m,b) | $\nu_{W-O-W}$ |
| 730 (m,.b) | 710(m,b) | 720(m,b) | $\nu_{W-O-W}$ |
| 600 (w,b) | 620(w,sh) | 630(w,b) | $\nu_{asX-O}$ |
| 520 (m,b) | 530 (w,b) | 480 (w,b) | $\delta_{W-O-W}$ |
| 480 (m,b) | 480(w,sp)<br>460 (m,b) | 450 (m,b) | $\delta_{X-O}$ |

vs-very strong (foarte puternic); sp-sharp (îngust); s-strong (puternic); m-medium (mediu); w-weak (slab); b-broad (larg); sh-shoulder (umăr)

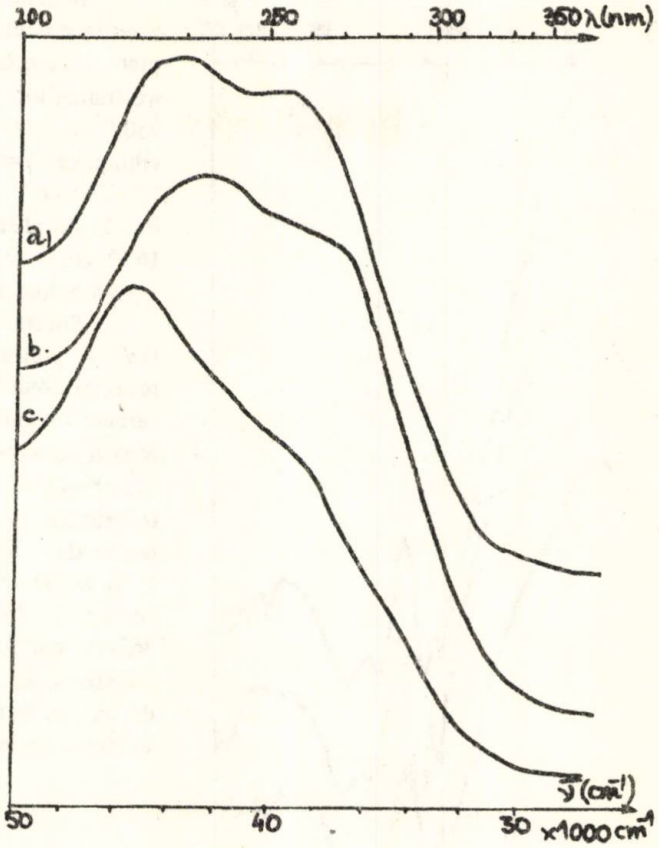



Fig. 3. Spectre de absorbție în UV: *a* - $BiW_9O_{33}^{9-}$; *b* - $SbW_9O_{33}^{9-}$; *c* - $HAsW_9O_{33}^{8-}$

## Concluzii

Prin analiza termografică și termodiferențială s-au obținut date referitoare la gradul de hidratare a complecșilor la diferite temperaturi, la procesele de îndepărtare a apei și la efectele termice ce însoțesc procesul de îndepărtare a apei. Prin corelarea spectrelor în IR, se observă asemănarea pozițiilor benzilor spectrale, a formelor acestora, precum și intensitățile aproximativ aceleași ale celor trei complecși. Acest lucru demonstrează similitudinea dintre structurile moleculare ale celor trei polioxometalați trilacunari.

## Bibliografie

1. GIBBS, W., J. Am. Chem., **7**, 1885, p. 317
2. ROSENHEIM, A. și WOLFF, A., Z. Anorg. Allgem. Chem., **64**, 1930, p. 193
3. SOUCHAY, P., LERAY, M. și HERVE, G., C.R. Hebb Leances Acad. Sci Ser. C., **27**, 1970, p. 1337
4. JASMIN, C., RAYBAND, N., CHERMAN, J.C., SINOUSSI, F. și WERNER, G.H., Biomedicine, **18**, 1973, p. 319
5. FOURNIER, M. și MASSART, C.R., Ser. C. **279**, 1974, p. 875
6. CHERMAN, J.C., SINOUSSI, F. și JASMIN, C., Birdem Biophys. Res. Commun, **65**, 1975, p. 1229
7. FOURIER, M., These, Paris, 1976, (CNRS,AO 12404)
8. POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8) Springer, Berlin, 1985
9. TOURNE, C., REVAL, A., TOURNE, G. și VENDRELL, M., C.R. Acad. Sci. Ser. C, **277**, 1973, p. 643
10. YAMASE, T., FUJITA, H. și FUKUSHIMA, K., Inorg. Chem. Acta, **151**, 1988, L 15-L18
11. TAKE, Y., TOKUTAKE, Y., INONYE, Y., YAMAMOTO, A., YAMASE, T. și NAKAMURA, S., Antiviral Res., **15**, 1991, p. 113
12. BAXTER, G.F., Pharm. J., **243**, 1989, p. 805
13. ASATO, E., MATSURA, K., MIKURIJA, M., FUJII, T. și REEDIJK. Chem. Lett., 1992, p. 1967

Intrat în redacție: 4 VII 1995

VERONICA POP
VIOLETA TUDOR

# Combinații complexe polinucleare cu atomi centrali de Fe(II) și Cu (II). II

C.Z.: 547.61

*Four polynuclear complex combinations obtained in the systems Feox.$2H_2O$–$CuX_2$ . $nH_2O$–$H_2O$–$N_2H_4$ with the 1:1 molar ratio of the metallic ions were formulated, on the basis of the elementary analysis results, of the vibration and electronic spectroscopy and of the thermal analysis, as $[(H_2O)_4$ FeoxCu$(N_2H_4)_2$ CuoxFe$(H_2O)_4]$.nX.m$H_2O$ (nX=2$SO_4^{2-}$, 4$Cl^-$, 4$Ac^-$, 4$NO_3^-$).*

Având drept referință unele studii [1-5] privind utilizarea metodelor hidrolizei la temperatură ridicată și coprecipitării pentru obținerea unor combinații complexe polinucleare precursoare de oxizi micști sau de soluții de oxizi, s-a abordat sistemul Feox.$2H_2O$–$CuX_2$.$nH_2O$- (X = 1/2$SO_4^{2-}$, $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$). Într-o comunicare precedentă [6] s-a arătat că prin menținerea în contact a celor două componente ale sistemului într-o proporție corespunzătoare raportului 1:1 al ionilor metalici, în mediu apos, la fierbere, o anumită cantitate de timp (de la aproximativ 1/2 h în cazul $CuAc_2$ până la aproximativ 20 h în cazul $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$) se obțin combinații complexe polinucleare cărora le poate fi atribuită formula $[(H_2O)_2$FeoxCu$]^{2+}2X^-$ ($X^-$= $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$), respectiv $[(H_2O)_2$FeoxCu$]X^{2-}$ ($X^{2-}$= $SO_4^{2-}$). Structura cea mai probabilă a acestor compuși pare să corespundă asigurării legăturii dintre cele două categorii de ioni metalici prin intermediul ionilor oxalat (cu rol de punți duble), respectiv unor geometrii de coordinare octaedrică distorsionată în cazul Fe(II) și plan-pătrată în cazul Cu(II).

În continuarea studiului privind combinațiile complexe polinucleare care pot fi generate de sistemele Feox.$2H_2O$-$CuX_2$.$nH_2O$ (X = 1/2$SO_4^{2-}$, $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$) caracterizate de un raport molar 1:1 al ionilor metalici, ne-am propus să evidențiem efectul adăugării în sistemele respective de hidrazină, dat fiind faptul că atât potențialul de coordinare al acesteia [7-10] cât și capacitatea sa de a funcționa ca ligand redox activ [11,12] sunt bine cunoscute.

**Partea experimentală**

Într-o primă etapă s-a căutat calea optimă de sinteză, parametrii avuți în vedere fiind modul de contact al reactanților, timpul de contact, pH, concentrația soluției de hidrazină, temperatura. Încercările efectuate au dus la concluzia că metoda optimă pentru obținerea de produși de reacție omogeni și stabili presupune: aducerea oxalatului de fier și a sării de cupru în mediu apos, menținerea amestecului astfel obținut în jurul temperaturii de 0°C și adăugarea, sub agitare, în picătură, de soluție de hidrazină până la atingerea unei valori de 7,5-8 a *p*H mediului de reacție. În aceste condiții s-au obținut produși de reacție omogeni, cu aspect amorf, colorați de la brun-roșcat la galben-verzui, care au fost izolați din sisteme prin filtrare și purificați prin spălare cu apă distilată și alcool.

Compușii astfel izolați au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectroscopie de vibrație, spectroscopie electronică și analiză termică.

Analiza chimică elementară s-a realizat prin metode volumetrice ($Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$), gravimetrice ($SO_4^{2-}$, $Cl^-$) și prin combustie (C, N). Spectrele de vibrație au fost înregistrate cu un spectrofotometru Spekord IR-71 Carl Zeiss Jena în domeniul 400-4600 $cm^{-1}$, pentru înregistrarea spectrelor electronice (în domeniul 380-1150 nm, în reflexie), s-a utilizat un spectrofotometru Carl Zeiss Jena VSU 2P; analiza termică și termodiferențială s-a realizat cu ajutorul unui derivatograf Q 1500 D MOM-Budapesta.

Chim. VERONICA POP, chim. VIOLETA TUDOR, Universitatea București, Facultatea de Chimie

## Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute în urma analizei elementare sunt prezentate în tabelul 1.a, iar formulele minimale deduse pe baza acestor rezultate sunt prezentate în tabelul 1b.

**Tabelul 1 a**

DATE ANALITICE PRIVIND COMPUŞII OBŢINUŢI ÎN SISTEMELE Feox-$CuX_2$-$N_2H_4$-HOH ($X=1/2SO_4^{2-}$, $Ac^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$)

| Sistemul* | %, experimental | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | Cu | C | N | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $H_2O$ |
| 1 | 13,02 | 14,90 | 5,50 | 6,30 | 22,40 | - | 25,70 |
| 2 | 12,65 | 14,20 | 11,02 | 6,02 | - | - | 25,10 |
| 3 | 14,30 | 16,10 | 6,20 | 6,93 | - | - | 23,01 |
| 4 | 13,10 | 14,62 | 5,29 | 12,92 | - | - | 22,28 |

* (1): Feox.$2H_2O$-$CuSO_4$.$5H_2O$-$H_2O$-$N_2H_4$
(2): Feox.$2H_2O$-$CuAc_2$.$2H_2O$-$H_2O$-$N_2H_4$
(3): Feox.$2H_2O$-$CuCl_2$.$2H_2O$-$H_2O$-$N_2H_4$
(4): Feox.$2H_2O$-$Cu(NO_3)_2$.$3H_2O$-$H_2O$-$N_2H_4$

**Tabelul 1 b**

FORMULE MINIMALE REZULTATE ALE COMPUŞILOR SINTETIZAŢI

| Sistemul | Formula minimală* |
|---|---|
| (1) Feox-$CuSO_4$-$N_2H_4$-HOH | $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(SO_4)_2(H_2O)_{12}$ |
| (2) Feox-$CuAc_2$-$N_2H_4$-HOH | $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2\,(Ac)_4(H_2O)_{10}$ |
| (3) Feox-$CuCl_2$-$N_2H_4$-HOH | $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2Cl_4(H_2O)_{10}$ |
| (4) Feox-$Cu(NO_3)_2$-$N_2H_4$-HOH | $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(NO_3)_4(H_2O)_{11}$ |

* Exprimată astfel încât toţi indicii să fie numere întregi

Maximele de absorbţie înregistrate în spectrele IR ale compuşilor sintetizaţi şi modurile de vibraţie cărora acestea le sunt atribuite [13] sunt prezentate în tabelul 3 şi evidenţiază următoarele aspecte semnificative:

- în structurile compuşilor sintetizaţi ionul oxalat este prezent ca punte dublă între ionii metalici diferiţi (ipoteză susţinută de poziţia şi despicarea benzilor corespunzătoare vibraţiilor de întindere simetrică şi de întindere asimetrică a legăturilor C-O);
- poziţia maximului de absorbţie datorat vibraţiei de întindere a legăturii N-N din molecula de hidrazină sugerează funcţionarea acesteia ca ligand bidentat în punte, probabil între doi atomi de cupru (fapt sugerat de maximul din domeniul 950-970 $cm^{-1}$);
- anionii aduşi în sistemele corespunzătoare în sărurile de Cu(II) sunt prezenţi în combinaţiile polinucleare sub formă ionică, respectiv necoordinaţi.

Informaţiile prezentate sugerează că în combinaţiile polinucleare sintetizate atomii de fier (II) par să aibă o înconjurare octaedrică distorsionată realizată, parţial, cu contribuţia a doi atomi de oxigen aparţinând unei grupări oxalat care realizează punte cu un atom de cupru (II), a cărei înconjurare pare să fie una tetraedrică distorsionată ($D_{2d}$), celelalte două vacante coordinative fiind satisfăcute de două molecule de hidrazină care angajează punţi între doi atomi Cu(II).

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN IR

| Compus* | Maxime de absorbție, $cm^{-1}$ | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3200 sl<br>3270 | 1650<br>1625 | 1600 | | | | 1370<br>1310 | 1100 | | 960 | 825 | 615 | 600<br>450 |
| 2 | 3210-<br>3290 | 1640<br>1625 | 1605 | 1580 | 1420 | | 1360<br>1310 | | | 960 | 820 | 610 | 590<br>440 |
| 3 | 3200-<br>3280 | 1650<br>1630 | 1600 | | | | 1370<br>1310 | | | 950 | 820 | 615 | 590<br>460 |
| 4 | 3200-<br>3280 | 1640<br>1620 | 1600 | | | 1390 | 1370<br>1315 | | 1030 | 960 | 815 | 615 | 590<br>450 |
| | ν HC<br>ν NH | ν as<br>COO<br>(ox) | δ<br>HNH | ν as<br>COO<br>($Ac^-$) | ν s<br>COO<br>($Ac^-$) | ν as<br>NO<br>($NO^-_3$) | ν s<br>OCO<br>(ox) | ν as<br>SO<br>($SO_4^{2-}$) | ν s<br>NO<br>($NO^-_3$) | ν 1,2<br>N-N<br>($N_2H_4$) | δ<br>OCO<br>(ox) | δ<br>$SO_4^{2-}$ | ν<br>Cu-O<br>Cu-N |

* (1) $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_4(SO_4)_2(H_2O)_{12}$
(2) $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(Ac)_4(H_2O)_{10}$
(3) $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2Cl_4(H_2O)_{10}$
(4) $Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(NO_3)_4(H_2O)_{13}$

Aceste supoziții sunt susținute numai parțial de spectrele electronice care, în cazul tuturor celor patru combinații complexe sintetizate prezintă un număr în domeniul 22200-20800 $cm^{-1}$ și o bandă largă, mai puțin intensă, în domeniul 16600-900 $cm^{-1}$, cu maximul situat la aproximativ 12500 $cm^{-1}$.

Astfel, dat fiind faptul că înconjurarea probabilă a atomilor Fe(II) este $FeO_6$, cu atomi furnizați de specii chimice diferite, respectiv o grupare oxalat în punte și patru molecule de apă (generând o ușoară distorsie $C_{2v}$) ar fi de așteptat [14] ca spectrele electronice ale combinațiilor sintetizate să prezinte, în domeniul 12000-9000 $cm^{-1}$ un maxim de absorbție (corespunzător tranziției $^5E_g$ <—— $^5T_{2g}$ în câmp de simetrie octaedrică). În ceea ce privește atomii de Cu(II) cromoforul pare să fie de tipul $CuO_2N_2$ iar simetria locală una tetraedric distorsionată ($D_{2d}$). Tranzițiile așteptate în acest caz ar fi, în ordinea crescătoare a energiei: $^2E$ <—— $^2B_2$ (eventual dublet, în domeniul 4800-5000 $cm^{-1}$), $^2B_1$ <—— $^2B_2$ (interzisă, parțial posibilă prin cuplare spin orbită, în jurul valorii de 8000 $cm^{-1}$) și $^2A_1$ <—— $^2B_2$ (în jurul valorii de 9000 $cm^{-1}$), la care se adaugă o bandă de transfer de sarcină în apropiere de IR [14].Comparând aceste informații cu datele oferite de spectrele IR înregistrate se poate aprecia drept semnificativă contribuția transferului de sarcină la formarea legăturilor Cu-L iar banda largă, cu maxim în jurul valorii de 12500 $cm^{-1}$, poate fi considerată ca rezultând prin suprapunerea benzilor datorate tranzițiilor

$^5E_g$ <—— $^5T_{2g}$ ($FeO_6$), respectiv $^2B_1$ <—— $^2B_2$, $^2A_1$ <—— $^2B_2$ ($CuO_2N_2$).

Studiul compușilor sintetizați prin analiză termică și termodiferențială vine să confirme o parte din ipotezele formulate până în prezent.

Astfel, în cazul compusului (3): ($Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2Cl_4(H_2O)_{10}$), formulat pe baza observațiilor prezentate mai sus ca:

$[(H_2O)_4FeoxCu(N_2H_4)_2CuoxFe(H_2O)_4]4Cl \cdot 2H_2O$, etapele procesului de pierdere în greutate, efectele termice ce le însoțesc și reacțiile chimice considerate ca fiind asociate acestor etape sunt următoarele:

a) $[Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(H_2O)_8]Cl_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{190°C} [Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(H_2O)_8]Cl_4 \cdot +2H_2O$

- pierdere în greutate - experimental: 4,70%
- calculat: 4,55%
- efect endoterm

b) $[Fe_2Cu_2ox_2(N_2H_4)_2(H_2O)_8]Cl_4 \xrightarrow[+4O_2]{200–290°C} Fe_2Cu_2(CO_3)_2Cl_4 + 2N_2 + 2CO + 12H_2O$

- pierdere în greutate în etapele (a+b) - experimental: 39,50%
- calculat 39,32%
- efect exoterm

c) $Fe_2Cu_2(CO_3)_2Cl_4 \xrightarrow[+O_2]{330-730^oC} Fe_2O_3 + 2CuO + 2Cl_2 + 2CO_2$

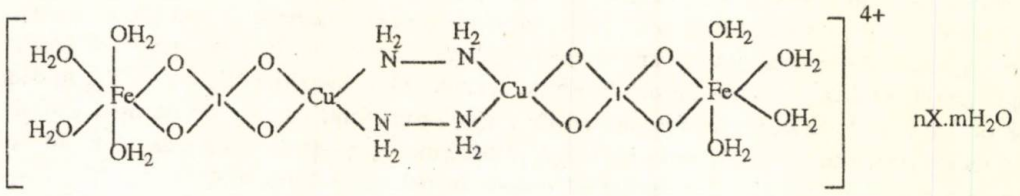
- pierdere în greutate (a+b+c) - experimental:60%
  - calculat: 59,68%
- efect endoterm

Reziduul (~40%) corespunde sumei de oxizi ($Fe_2O_3$ + 2CuO).

Analiza termodiferențială confirmă, în mare parte, ipotezele formulate anterior privind structura combinațiilor complexe sintetizate. Astfel, faptul că, în procesul de descompunere termică a combinației (3) pierderea primului grup de (două) molecule de apă are loc la o temperatură relativ joasă, în cadrul unui proces endoterm, confirmă caracterul de apă de cristalizare al acestora; pierderea celorlalte molecule de apă are loc concomitent cu oxidarea moleculelor de hidrazină, ambele procese fiind asociate unui efect endoterm care însoțește distrugerea rețelei cristaline a combinației polinucleare cu formarea altora noi, mai stabile din punct de vedere termodinamic, ceea ce confirmă ipoteza potrivit căreia al doilea grup de (opt) molecule de apă, ca și moleculele de hidrazină joacă în combinația complexă polinucleară rol de ligand, asigurând coeziunea acesteia.

**Concluzii**

Cumulând informațiile furnizate de diferite tehnici experimentale care ne-au fost accesibile se poate concluziona că produșii sintetizați se înscriu în categoria combinațiilor complexe heteropolinucleare caracterizate de raportul molar 1:1 al celor doi ioni metalici; rolul de liganzi este îndeplinit de grupări oxalat (în punte între doi ioni metalici neechivalenți), molecule de hidrazină (în punte între doi ioni $Cu^{2+}$) și molecule de apă (coordinate, cel mai probabil, la ionii $Fe^{2+}$). În consecință, geometriile de coordinare par să fie octaedrică distorsionată ($C_{2v}$) în cazul ionilor $Fe^{2+}$ (cromofor $FeO_6$), respectiv tetraedrică distorsionată ($D_{2d}$) în cazul ionilor $Cu^{2+}$ (cromofor $CuO_2N_2$). Structurile cele mai probabile sugerate de informațiile obținute par să fie de tipul:




($nX=2SO_4^{2-}$, $4Ac^-$, $4Cl^-$, $4NO_3^-$), respectiv
$(H_2O)_4FeoxCu(N_2H_4)_2CuoxFe(H_2O)_8.nX \cdot mH_2O$.

**Bibliografie**


1. BREZEANU, M. și colaboratorii, Analele Universității București, **I**, 1992, p. 15
2. BREZEANU, M. și colaboratorii, Analele Universității București, **II**, 1993, p. 9
3. BREZEANU, M. și colaboratorii, Analele Universității București, **II**, 1993, p. 15
4. BREZEANU, M.PATRON, L. și ANDRUH, M., Combinații complexe polinucleare, Ed. Academiei, 1986
5. GOJOPOTHY, D. și PATIE, C., Met. Res. Bull., **17**, 1982, p. 29
6. MIRONOV, V. și TUDOR, V., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 9, 1996, p. 818
7. DOWLING, D.P. și GLASS, W.K., Termochimica Acta, **43**, p. 1988, p. 130
8. NICHOLLS, D. și SWINDELLS, R., J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1968, p. 2211
9. NICHOLLS, D., WINDELLS, R. și ROWLEY, M., J. Amer. Chem. Soc., 1966, p. 950
10. BROWN, D.B., DONNER, J.A. și HALL, J.W., Inorg. Chem., **18**, 1979, p. 2635
11. CHATT, J., PEARMAN, A.J. și RICHARDS, R.J., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1977, p. 1852
12. GEORGE, T.A. și BHARAT, KAUL, B., Inorg. Chem., **29**, 1990, p. 4969
13. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Comp., J. Wiley and Sons Inc., 1963
14. LEVER, A.B.P., Inorg. Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Comp., 1968


Intrat în redacție: 6 III 1996

LUCIA ZADOR
LIANA MUREŞAN
LIVIU ONICIU

# Recuperarea electrolitică a plumbului din deşeuri industriale

C.Z.: 669.4:62.004.8

*The recovery of lead from scrap resulted from non-ferrous sulphides burning has been carried out by solubilization as PbSiF6, followed by electroextraction. This paper established the following optimum conditions for electrolysis: concentration of lead 50-150 g/l, current density 100-300 A/m$^2$, mixture of additives (sodium ligninosulphonate and glue, 2g/l of each) lead cathode, small distance between electrodes (2 cm). The current efficiency is high and the energy consumption of 700 kWh/t lead. Morphologic characterization of deposits, by SEM and X-ray diffraction, shows that they are compact, adherent, presenting a light preferential orientation of the crystals and satisfy the conditions for recovery of lead in industrial equipment.*

Resursele naturale limitate de plumb şi consumul său în creştere, în special pentru acumulatoarele acide, au determinat preocupări intense pentru recuperarea lui din deşeuri. Metodele hidrometalurgice s-au dovedit superioare celor pirometalurgice, deoarece sunt nepoluante şi mai avantajoase economic. Dintre acestea, electroextracţia reprezintă o alternativă valoroasă, puritatea metalelor fiind avansată şi consumul energetic redus [1-4].

La solicitarea Întreprinderii SOMETRA S.A. Copşa - Mică ne-am propus studiul posibilităţii de recuperare a Zn şi Pb din deşeul rezultat prin condensarea gazelor de furnal în procesul de prelucrare termometalurgică a minereurilor neferoase. Deşeul conţine în majoritate oxizi de Zn, Pb, Fe pe lângă cantităţi reduse de Cu, Cd, Sb, Bi. După spălarea cu $H_2SO_4$, în soluţie trec sulfaţii solubili din care se recuperează zincul, iar produsul insolubil (şlamul) se îmbogăţeşte în plumb sub formă de $PbSO_4$ sau PbO nereacţionat.

Într-o lucrare anterioară [5] au fost cercetate diferite metode de solubilizare a plumbului şi s-au stabilit condiţiile cele mai avantajoase. Şlamul a fost tratat cu $Na_2CO_3$, $PbCO_3$ format a fost solubilizat cu $H_2SiF_6$, iar $PbSiF_6$ rezultat a fost supus electrolizei.

Scopul acestei lucrări constă în optimizarea electrolizei şi caracterizarea morfologică a depozitelor obţinute.

## Modul de lucru

Primele depuneri electrolitice s-au făcut folosind electrolit sintetic obţinut din $PbCO_3$ pur şi acid hexafluorosilicic adăugat în exces. Plumbul a fost dozat gravimetric cu $(NH_4)_2CrO_4$, iar concentraţia $H_2SiF_6$ liber s-a calculat prin diferenţa dintre cantitatea cunoscută (din titrare cu KOH în prezenţă de metilorange) introdusă în reacţie şi cea legată de Pb. Compoziţia electrolitului a fost următoarea: 97,7 g/l Pb şi 129,77 g/l $H_2SiF_6$ liber.

Electroliza s-a efectuat într-o celulă de polimetacrilat de metil cu capac, folosind anod de grafit şi catod de plumb. Electrozii s-au fixat pe tije prin conductori de cupru cu posibilitatea de modificare a distanţei dintre electrozi. S-a lucrat în regim galvanostatic. După stabilirea celor mai bune condiţii de

Conf. dr. LUCIA ZADOR, dr. LIANA MUREŞAN, prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Univeristatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

electroliză, s-a preparat soluția de electrolit din deșeu, după care s-a efectuat electroliza, la parametrii stabiliți cu electrolit sintetic.

Morfologia depozitelor a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj, iar textura, cu un difractometru de raze X Philips cu sursă CuKα.

## Rezultate și discuții

*Influența diferiților parametri asupra randamentului de depunere a plumbului și asupra aspectului macroscopic al depozitelor catodice*

S-a urmărit influența aditivilor, a densității de curent ($i$), a distanței dintre electrozi ($l$) și compoziției electrolitului asupra randamentului faradaic ($r_F$).

Întrucât în absența agenților de nivelare, depozitul a fost dendritic, pentru îmbunătățirea calității acestuia, s-a utilizat lignosulfonat de sodiu (LS) și clei de oase. Rezultatele măsurătorilor într-un timp constant (90 min) și cu distanța dintre electrozi identică (2 cm) sunt prezentate în tabelul 1. Efectul sinergetic al lignosulfonatului de sodiu și al cleiului de oase, dovedit la electrorafinarea plumbului [6], a determinat ca în următoarele experiențe să se utilizeze acest amestec de adaosuri.

**Tabelul 1**

INFLUENȚA ADAOSURILOR LA ELECTROLIZA SOLUȚIILOR PREPARATE DIN $PbCO_3$ PUR ($i$ = 180 A/m$^2$)

| Nr. crt. | Soluția supusă electrolizei | Masa de plumb depusă, g/cm$^2$ | $r_F$, % | Aspect macroscopic |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Electrolit fără adaosuri | 0,117 | 99,0 | Depozit dendritic |
| 2 | Electrolit + LS 1g/l | 0,095 | 95,4 | Depozit compact gri deschis |
| 3 | Electrolit + LS 2g/l | 0,1030 | 98,9 | Depozit compact gri deschis |
| 4 | Electrolit + LS 3g/l | 0,1013 | 97,1 | Depozit compact gri deschis |
| 5 | Electrolit + clei 1g/l | 0,1032 | 99,0 | Depozit compact cenușiu închis |
| 6 | Electrolit + clei 2g/l | 0,1039 | 99,6 | Depozit compact cenușiu închis |
| 7 | Electrolit + clei 3 g/l | 0,1021 | 98,0 | Depozit compact cenușiu închis |
| 8 | Electrolit + LS 2g/l + clei 1g/l | 0,1015 | 97,5 | Depozit nivelat cenușiu |
| 9 | Electrolit + LS 2g/l + clei 2g/l | 0,1026 | 98,0 | Depozit nivelat cenușiu |

**Tabelul 2**

INFLEUNȚA DENSITĂȚII DE CURENT LA ELECTROLIZA SOLUȚIILOR DE $PbSiF_6$

| Nr. crt. | Soluția electrolizată | $i$, A/m$^2$ | Masa de Pb depusă, g/cm$^2$ | $r_F$, % | Aspect macroscopic |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Electrolit fără adaosuri | 100 | 0,0505 | 87,0 | Depozit dendritic |
| 2 | Electrolit fără adaosuri | 180 | 0,1170 | 99,0 | Depozit dendritic |
| 3 | Electrolit fără adaosuri | 300 | 0,1770 | 98,7 | Depozit dendritic |
| 4 | Electrolit + LS 2g/l+clei 2g/l | 100 | 0,587 | 97,0 | Depozit nivelat cenușiu |
| 5 | Electrolit + LS 2g/l+clei 2g/l | 180 | 0,1020 | 98,0 | Depozit nivelat cenușiu |
| 6 | Electrolit + LS 2g/l+clei 2g/l | 300 | 0,1713 | 98,5 | Depozit nivelat cenușiu |
| 7 | Electrolit + LS 2g/l+clei 2g/l | 400 | 0,2140 | 99,0 | Depozit negru pulverulent |

Densitatea de curent poate influența atât randamentul de curent cât și calitatea depunerii (tabelul 2). În absența agenților de nivelare, mărimea dendritelor crește cu *i*, iar în prezența lor, la densități mari de curent, depozitul devine pulverulent, de culoare închisă. Acest efect apare de regulă peste o densitate de curent limită, mai ales într-un electrolit neagitat, prin micșorarea bruscă a concentrației ionilor în zonele cu proeminențe ale catodului, generate de viteza mare de depunere a metalului. Randamentul faradaic crește cu densitatea de curent. Pe baza acestor rezultate, s-a tras concluzia că densitatea de curent de 180 $A/m^2$ satisface cerințele și efectele celorlalți parametri s-au urmărit la această valoare a lui *i*.

Influența concentrației ionilor de plumb din electrolit s-a urmărit în intervalul 25-150 g/l păstrând constantă concentrația de $H_2SiF_6$ liber (80 g/l) (tabelul 3).

Se constată întâi o creștere a cantității de plumb depuse, precum și a randamentului de curent cu concentrația de $PbSiF_6$, urmată de o scădere a ei. Acest fapt se poate datora modificării conductanței *q* a electrolitului cu concentrația sării. Tabelul 3 conține valoarea conductanței *q*, în mS. Diferențe apar și în aspectul depunerii, care la concentrație mică (25 g/l) este pulverulentă, neagră, pentru ca apoi să devină aderentă și cenușie.

Mărind distanța interpolară, randamentul de curent scade simțitor (tabelul 3).

**Tabelul 3**

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE PLUMB (*a*), A DISTANȚEI INTERPOLARE (*b*) ȘI A TIMPULUI DE ELECTROLIZĂ (*c*) ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ȘI A ASPECTULUI MACROSCOPIC AL DEPOZITELOR DE PLUMB. SOLUȚIA ELECTROLIZATĂ:$PbSiF_6$ DIN $PbCO_3$ PUR + LS 2g/l + CLEI 2g/l ($i$ = 180 $A/m^2$)

| | $C_{Pb}^{2+}$, g/l | *l*, cm | *t*, h | Masa de Pb depusă, $g/cm^2$ | $r_F$, % | *q*, mS | Aspect macroscopic |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *a* | 25 | 2 | 1,5 | 0,0945 | 90,7 | 145 | negru, aderent, compact |
| | 50 | 2 | 1,5 | 0,1064 | 102,5 | 156 | negru, aderent, compact |
| | 75 | 2 | 1,5 | 0,1629 | 99,1 | 158 | negru, aderent, compact |
| | 100 | 2 | 1,5 | 0,1008 | 96,7 | 154 | negru, aderent, compact |
| | 150 | 2 | 1,5 | 0,0981 | 94,3 | 152 | negru, aderent, compact |
| *b* | 97,7 | 2 | 1,5 | 0,1026 | 98,0 | | |
| | 97,7 | 5 | 1,5 | 0,0966 | 92,9 | | |
| *c* | 97,7 | 2 | 1,5 | 0,1015 | 97,5 | | |
| | 97,7 | 2 | 3 | 0,1954 | 93,7 | | |
| | 97,7 | 2 | 5 | 0,3206 | 92,3 | | |

Întrucât timpul de electroliză poate modifica atât randamentul de curent cât și structura depozitului, s-a urmărit și influența acestui parametru. Din tabelul 3 rezultă o scadere a $r_F$ odată cu scăderea concentrației de ioni în soluție.

În privința naturii catodului, în afara celui de Pb a fost testat și unul de oțel inoxidabil. Randamentul după 90 de min de electroliză a fost satisfăcător, dar depozitul prezintă neregularități sub formă de depuneri insulare.

Electrolitul obținut din deșeu a avut 95,5 g/l Pb și 124,4 g/l $H_2SiF_6$ liber, deci se situează în domeniul de concentrație în care depunerea din electrolit pur a avut calități corespunzătoare. Rezultatele electrolizei și consumul energetic specific ($W$) sunt redate în tabelul 4. Consumul de aproximativ 700 kWh/t Pb este comparabil cu cele menționate în literatură [4-6].

**Tabelul 4**

PARAMETRII ELECTROLIZEI ÎN CAZUL SOLUȚIEI DE $PbSiF_6$ OBȚINUTĂ DIN DEȘEU

| Soluția electrolizată | $i$, A/m$^2$ | $t$, h | Masa Pb depusă, g/cm$^2$ | $\eta_F$, % | $E$, V | $W$, Wh/kg Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Electrolit+LS 2g/l+clei 2g/l | 180 | 1,5 | 0,1033 | 99,01 | 2,6 | 0,6793 |
| Electrolit+LS 2g/l+clei 2g/l | 180 | 3 | 0,1961 | 94,0 | 2,55 | 0,7286 |
| Electrolit+LS 2g/l+clei 2g/l | 180 | 5 | 0,3319 | 95,5 | 2,65 | 0,6911 |
| | | | | | Media | 0,699 |

Tratând șlamul cu $Na_2CO_3$ în două trepte succesive, plumbul se poate recupera sub formă de $PbSiF_6$ în funcție de condițiile de lucru, în proporție de 70-90%. Având în vedere randamentul faradaic ridicat al electrolizei se poate aprecia că metoda prezintă interes.

*Studiul morfologiei și structurii depozitelor de plumb*

Plumbul face parte din categoria metalelor care nu prezintă o textură clar conturată a depozitelor electrolitice. De aceea, difractogramele de raze X nu permit decelarea texturii printr-o simplă măsurare a înălțimii maximelor. Din acest motiv, evaluarea gradului de orientare preferențială a cristalelor în depozit se poate face mai precis utilizând metoda bazată pe calculul coeficientului de calitate a texturii, $QC$, definit după cum urmează [7]:

$$QC[khl] = [I_p(hkl) / \Sigma I_p] / [I_o(hkl) / \Sigma I_o]$$

unde $I_p$ și $I_o$ sunt intensitățile maximelor independente selecționate din difractograma probei studiate și respectiv a standardului (o pulbere perfect neorientată de Pb), iar $\Sigma I_p$ și $\Sigma I_o$ sumele intensității maximelor selectate. $QC$ este supraunitar când granulele depozitului metalic sunt orientate preferențial cu axa [hkl] perpendiculară pe suprafața depozitului.

Condițiile de preparare ale elctrozilor studiați prin microscopie electronică de baleiaj și difracție de raze X sunt prezentate în tabelul 5.

**Tabelul 5**

CONDIȚII DE PREPARARE A ELECTROZILOR STUDIATI PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ ȘI DIFRACȚIE DE RAZE X ($i$=180 A/m$^2$)

| Nr. crt. | Materie primă | Clei, g/l | LS, g/l | Timp de depunere, h |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $PbCO_3$ pur | 0 | 0 | 1,5 |
| 2 | $PbCO_3$ pur | 2 | 2 | 1,5 |
| 3 | $PbCO_3$ pur | 2 | 2 | 3 |
| 4 | deșeu | 2 | 2 | 3 |

În figura 1 sunt prezentate micrografiile electronice de baleiaj ale unor depozite de Pb obținute dintr-un electrolit preparat din $PbCO_3$, pur, solubilizat în $H_2SiF_6$.

În absența adaosurilor organice, depozitele sunt neregulate, prezentând tendință de creștere dendritică. La densități de curent mai mari, (195 A/m$^2$), granulele individuale au aspectul unor lamele plate care cresc vertical pe catod, tinzând să degenereze în dendrite plate (fig. 1a). Acest tip de structură a fost observat și în cazul electrodepunerii Pb din soluții pe bază de azotați și acetați [8, 9].

În prezența lignosulfonatului de sodiu și a cleiului de oase (fig. 1b și 1c), creșterea dendritică este suprimată, depozitele devenind netede și compacte. La scară microscopică, granulele prezintă un aspect rotunjit, indicele de calitate $QC$ având valori supraunitare pentru maximele (210) și (211), (tabelul 6), ceea ce indică o creștere preferențială a cristalelor în aceste direcții.

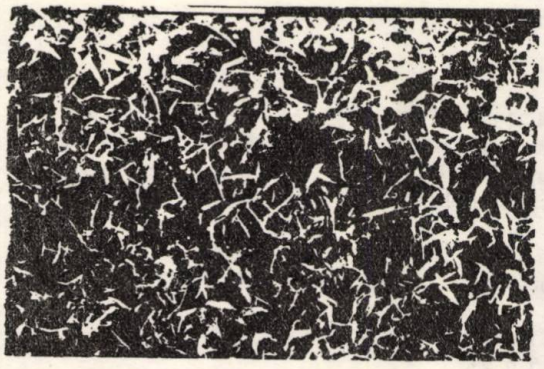
**Tabelul 6**

INFLUENȚA ADAOSURILOR ASUPRA INDICELUI DE CALITATE QC

| hkl | θ (CuKα) | Standard ASTM $I_{hkl}$, % | *QC*, Electrod 1 | *QC*, Electrod 2 | *QC*, Electrod 3 | *QC*, Electrod 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 111 | 7° 09 | 100 | 0,55 | 0,50 | 0,47 | 0,51 |
| 200 | 8° 22 | 50 | 1,63 | 1,00 | 0,99 | 1,01 |
| 220 | 11° 86 | 31 | 0,54 | 0,79 | 1,1 | 0,7 |
| 311 | 14° 13 | 32 | 1,18 | 1,57 | 1,54 | 1,59 |
| 222 | 14° 81 | 9 | 1,65 | 1,62 | 1,34 | 1,54 |
| 331 | 17° 50 | 10 | 1,15 | 1,67 | 1,01 | 1,98 |
| 420 | 19° 50 | 7 | 1,66 | 1,97 | 2,47 | 1,81 |
| 422 | 20° 05 | 6 | 1,28 | 2,78 | 3,32 | 2,8 |

În cazul utilizării unor electroliți preparați pornind de la deșeu (șlam), așa cum se observă din figura 2, tendința de creștere preferențială a cristalelor în direcțiile [210] și [211] se menține, dar valorile indicelui *QC* sunt mai mici decât în cazul precedent (tabelul 6)

Deși la scară macroscopică depozitele sunt netede și compacte, la nivelul microscopic se remarcă existența unor cristale neregulate, lipsind aspectul rotunjit al granulelor, prezent în cazul utilizării acelorași agenți de nivelare în electrolit pur.



a

b

c

Fig. 1. Micrografii electronice de baleiaj ale unor depozite obținute din electrolit pur ($i$ = 180 A/m$^2$): *a* - în absența agenților de nivelare; *b* - cu 2 g/l LS și 2 g/l clei ($t$ = 1,5 h); *c* - cu 2 g/l LS și 2 g/l clei ($t$ = 3 h)

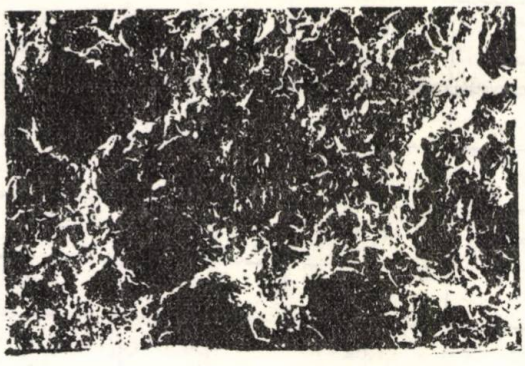


Fig. 2. Micrografia electronică de baleiaj a unui depozit obținut din electrolit provenind din deșeu
($i$ = 180 A/m$^2$; 2 g/l LS și 2 g/l clei, $t$ = 3 h)

Creșterea duratei electrolizei duce la o ușoară scădere a tendinței de creștere preferențială în direcțiile [210] și [211], fapt atestat de scăderea indicelui *QC* corespunzător acestora, cu timpul de electroliză. Acest lucru poate fi asociat cu scăderea vitezei de depunere prin sărăcirea soluției în ioni $Pb^{2+}$.

## Concluzii

Condițiile avantajoase de efectuare a electrolizei sunt: concentrația de Pb între 50-150 g/l, densitate de curent între 100-300 A/m$^2$, amestec de aditivi (lignosulfonat de sodiu și clei de oase, câte 2 g/l din fiecare), catod de plumb. Pe electrod din oțel inoxidabil depozitul nu este corespunzător.

Electroliza soluției de $PbSiF_6$ obținută din deșeu având concentrația 95,5 g/l și 124,4 g/l $H_2SiF_6$ liber, LS și clei de oase câte 2 g/l, la $i$ = 180 A/m$^2$ a dus la depunerea de plumb cu randament faradaic ridicat (peste 95%) și consum energetic de aproximativ 700 kWh/t de plumb.

În prezența agenților de nivelare utilizați, depozitele obținute au fost aderente și compacte, satisfăcând condițiile pentru recuperarea plumbului în instalații industriale.

## Bibliografie


1. PRENGAMAN, R.D. și MC DONALD, H.B., Brevet SUA 4.229.271, 1979
2. GYULASI, I., MOLNAR, I., POHL, L. și PRESZTAI, M., Banyasz Kohasz, Lapok, Kohaz, **120**, nr. 3, 1987, p. 118
3. GONG, V., DUTRIZAC, J.E. și CHEN, T.T., Hydrometallurgy, **28**, 1992, p. 399
4. MAJA, M., PENAZZI, N., SPINELLI, P., GINATTA, M.V. și ORSELLO, G., J. Chem. E Symposium Series No. **98**, 1985, p.155
5. ONICIU, L. și ZADOR, L., Studia Univ. "Babeș-Bolyai", în curs de apariție
6. BEYKE, C.J., Proc. Symp. TMS Annu. Meet., Ed. by Gakell David Miner. Met. Mater. Soc. Warrendale Pa, 1991, p. 219
7. MUREȘAN, L., ONICIU, L., FROMENT, M. și MAURIN, G., Electrochimica Acta, **37**, nr. 12, 1992, p. 2249
8. MERCIER, D. și MAURIN, G., C.R.Acad. Sci., **282 B**, 1976, p. 99
9. FROMENT, M. și MAURIN, G., J. Microsc. Spectrosc. Electron., **12**, 1987, p. 379


Intrat în redacție: 27 III 1996

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

**Vă recomandă noul său produs:**

**❖ *REDIGEST* ❖**

**exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:**

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**


## Tătăneasa (Symphytum officinale)

### I. Principii active - acțiune terapeutică

Plantă din familia Boraginaceae, tătăneasa cunoscută și sub numele de tătăneață, iarba lui Tatin, sau iarbă băloasă, crește spontan în locurile umede, pe marginea apelor în zăvoaie sau chiar în culturi în toate regiunile României de la șes până în zona montană inferioară [1,2].

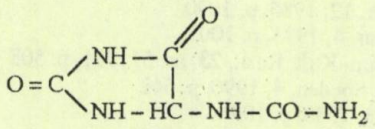
Importanță terapeutică au mai ales rădăcinile, rizomii, dar și frunzele de tătăneasă. Comercializată sub denumirea științifică de Symphyti radix și folium, ea este cunoscută pentru activități terapeutice multiple. Printre acestea se menționează, de obicei, activități antiinflamatoare, hemostatice, antidiareice, emoliente cicatrizante, antimicrobiene, antimitotice, antitusine, decongestive și antihemoroidale.

Aceste activități justifică folosirea preparatelor de tătăneasă în afecțiuni respiratorii, tuse, bronșite, ulcer stomacal, crize reumatice, oprirea dezvoltării tumorilor, vindecarea plăgilor, inflamații ale încheieturilor, hemoroizi, ulcer varicos, afecțiuni dentare etc.

Activitățile menționate, ca și utilizările sunt rezultatul existenței a numeroase principii active în tătăneasă.

Variate metode analitice moderne cum sunt: cromatografia de gaze cu derivatizare [3], cromatografia de strat subțire [4,5], cromatografia de lichide de înaltă performanță [6] și rezonanță magnetică nucleară [7] eventual cuplată cu tehnici de spectrometrie de masă sunt folosite în scopul stabilirii compoziției rădăcinilor și frunzelor de tătăneasă.

Printre principiile active existente în rădăcinile de tătăneasă, de o atenție deosebită se bucură alantoina (I) o ureidă cu structură imidazolică, produs de biodegradare a bazelor purinice.



**I. Alantoină**

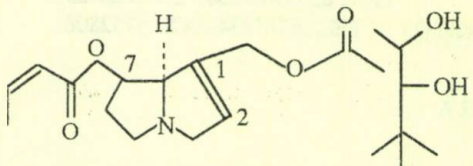
Acțiunile antiinflamatorii, emoliente hemostatice, expectorante, adjuvante în formarea calusului și chiar cele antimitotice se pot asocia cu conținutul ridicat (0,6-0,8%) de alantoină în rădăcini.

În ultimul timp, acțiunea antimitotică se corelează și cu prezența unor alcaloizi cu nucleu pirolizidinic cum sunt: siniviridina, simphitocinoglosina, consolicina și cinoglasina.

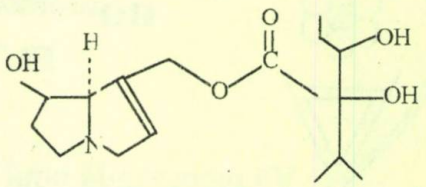
Cei mai mulți alcaloizi pirolizidinici din rădăcinile de tătăneasă au structură esterică: prin hidroliză, ei formează amino alcooli numiți recine și acizi mono- sau dicarboxilici modificați, cunoscuți sub denumirea de acizi necici.

Alcaloizii pirolizidinici sunt toxici, prezentând acțiune paralizant centrală, iar necinele obținute prin hidroliză au acțiune hepatotoxică și cancerigenă.

Iată câteva necine din tătăneasă: simfitina (II) echinidina (III) licopsamina (IV).



**R = H simfitina (II)**
**R = OH echinidina (III)**



**licopsamina (IV)**

Corelări structură reactivitate efectuate într-o serie de necine cunoscute dovedesc că prezența dublei legături $C_{1-2}$, esterificarea carboxilului de la $C_1$ cu un acid ramificat ca și esterificarea grupării alcoolice de la $C_7$ măresc hepatotoxicitatea [8-10].

Efectul antimicrobian, cicatrizant, astringent, vindecativ în plăgi și afecțiuni stomatologice se corelează cu prezența polifenolilor a acidului clorogenic, a taninurilor identificate în tătăneasă [11].

Prezența derivaților triterpenici, a β-sitosterolului, a saponinelor bis-desmoidicetriterpenice justifică acțiunea antiinflamatoare a preparatelor de tătăneasă [12,13]. Există și unele indicații [14] privitoare la acțiunea hipotensivă a unor triterpene din tătăneasă.

Alături de aceste principii active în rădăcinile plantei s-au identificat numeroși aminoacizi între care acidul asparagic ocupă un loc important [15].

Polizaharidele sub forma unui mucilag ozuronic format din acid glucuronic xiloză, ramnoză, arabenoză și manoză sunt de asemenea prezente în rădăcinile plantei [16,17] și se pot pune în legătură cu unele proprietăți imunomodulatoare.

În rădăcinile de tătăneasă s-au identificat, de asemenea, substanțe cu acțiune vitaminică cum sunt carotenoizi [18], vitamine din grupa B, colină și vitamina B12 [19], vitamina C [20] alături de importante cantități de acizi grași nesaturați mai frecvent menționat fiind acidul γ-linolenic [21,22] cu cunoscută acțiune favorabilă asupra vindecării pielii și mucoaselor.

Frunzele de tătăneasă conțin multă clorofilă [23] ca și xantin oxid cu proprietăți uricosurice [24]. Ele sunt, de asemenea, utilizate pentru micșorarea nivelului de nicotină în sângele fumătorilor, fiind utilizate în obținerea unor preparate antitabagice.

Se menționează de asemenea, în tătăneasă prezența unor elemente cum sunt calciu, magneziu, nichel, zinc și germaniu [25].

Ing. Liliana Manea

## Bibliografie


1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, F & Stil Commerce, București, 1995
2. CIULEI, I., GRIGORESCU, E. și STĂNESCU, V., Plante medicinale fitochimie și fitoterapie, **II**, Ed. Medicală, București, 1993
3. HUIZING, H.J., Biomed Environ Mass Spectrom, **13**, nr. 6, 1986, p. 293
4. ZWEIFEL, V., Pharm. Acta. Helv., **65**, nr. 5, 1990, p. 165
5. ROEDER, E. și NEUBERGER, V., Dtsch. Apoth. Ztg., **128**, nr. 39, 1988, p. 1991
6. ***, Chem. Abstr., **120**, 240110n
7. MUELER, D., Biochemistry, **34**, nr. 16, 1995, p. 5597
8. FURMANOVA, M., J. Appl. Toxicol., **3**, nr. 3, 1983, p. 127
9. TEUSCHER, E., Pharmacognosie, Acad. Verlag, Berlin, 1989
10. WAGNER, H., Pharmazeutische Biologie Drogen und Inhaltsataffe, G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1988
11. TEUTSCHER, E., Biogene Gifte, Acad. Verlag, Berlin, 1988
12. MOHAMED, F., Planta Med., **61**, nr. 1, 1995, p. 94
13. GARCZA, L., Arch. Pharm., **318**, nr. 12, 1985, p. 1090
14. AMMAD, V., Phytochemistry, **32**, nr. 4, 1993, p. 1003
15. POLYAKOVA, L.L., Fiziol. Biokhim. Kult. Rast., **23**, nr. 5, 1991, p. 508
16. CHUSCHENKO, V.N., Khim. Prir. Soeden, **4**, 1990, p. 542
17. GILL, S., col., Herba . Pol., **34**, nr. 3, 1988, p. 109
18. IMARK, T., S.L.Z. Schweiz. Lab.-Z, **42**, nr. 11, 1985, p. 366
19. BRIGGS, D.R., J. Plant. Foods, **5**, nr. 3, 1983, p. 143
20. ISTRĂTESCU, G., Farmacia (București), **33**, nr. 2, 1985, p. 113
21. PENKOVA, I., Cesk. Farm., **39**, nr. 7, 1990, p. 320
22. HASEN, C.E., J. Sci. Food. Agric., **54**, nr. 2, 1991, p. 309
23. YOSHITAKE, I., Bunseki Kagaku, **38**, nr. 4, 1989, p. 182
24. ***, Chem. Abstr., **108**, 70510 p
25. MORAK, O., Phyton (Horn Austria), **25**, nr. 1, 1985, p. 135

DUMITRU TURTOI
MIHAI BELCU

# Obținerea acidului wolframic și a sulfatului feros din produse metalurgice secundare

C.Z.: 669.273

*The recovery of wolfram from industrial wastes and by products by iron dissolution with sulphuric acid, followed by wolfram dissolution with ammonia solutions was investigated. The process parameters influence on reaction yields and time lenghts is presented. As final products one can obtain pure wolframic acid and iron (II) sulphate.*

Oțelurile cu conținut de wolfram au o duritate ridicată și se folosesc curent pentru confecționarea de scule, rulmenți și altele, iar remarcabila lor rezistență la coroziune le recomandă pentru construirea unor utilaje chimice.

Zăcămintele proprii de minereuri de wolfram sunt rare, acest metal fiind de obicei dispersat în zăcămintele altor metale. Operațiile de separare din aceste minereuri complexe și apoi cele de prelucrare și purificare măresc costul wolframului și al compușilor săi. De aceea, valorificarea complexă a unor materiale secundare cu conținut de wolfram din metalurgie prezintă certe perspective economice.

În timpul forjării la roșu a oțelurilor rapide, ca și în cazul altor tipuri de oțel, pe suprafața piesei supuse acestei operații se formează un strat oxidic cu volum mărit și care prin lovire se desprinde sub forma unor cruste sau particule incandescente. Acest material secundar format prin forjare constituie țunderul. Multe sortimente de oțeluri rapide conțin ca element unic de aliere wolframul, al cărui conținut poate ajunge la 18%. Țunderul de oțel rapid pe bază de wolfram este relativ casant și are o culoare negru-brună, culoarea variind în funcție de temperatura de forjare, durata contactului cu aerul, conținutul de wolfram și chiar de la un strat la altul al aceluiași eșantion.

Sortimentele obișnuite de țunder din oțel-carbon se valorifică în mod curent prin reintroducere în fluxul metalurgic, direct în furnal sau în cuptoare Siemens-Martin, substituind parțial concentratele feroase. Țunderul de oțel rapid introdus în procesul siderurgic nu prezintă eficiență pentru valorificarea wolframului deoarece acest element trece în zgură și se diluează puternic, extragerea sa devenind și mai dificilă. Încercarea de realizare a unui proces siderurgic în care șarja ar fi constituită majoritar sau total din țunder de oțel rapid nu are sens; desfășurarea procesului ar necesita temperaturi mult mai mari, iar procesul ar fi dificil dacă nu chiar imposibil de condus în cuptoarele metalurgice folosite curent.

În oțelurile rapide, wolframul se află sub formă de carbură de wolfram, WC [1-3] și aceasta conferă duritate oțelurilor. Prezența wolframului în oțeluri frânează creșterea dimensiunilor microgranulare în procesul tratamentelor termice, iar oțelurile rapide își mențin duritatea și rezistența până la temperaturi de 600-700°C, corespunzătoare regimului de așchiere cu viteză ridicată. Peste 700°C în prezența aerului apar procese de oxidare, a căror intensitate crește cu temperatura.

În literatură sunt semnalate un număr relativ redus de procedee de valorificare a produșilor secundari cu wolfram. Un patent japonez [4] propune ca șpanul de oțel rapid, conținând wolfram și molibden, să fie supus unei prăjiri oxidante și apoi atacului cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu. Soluția rezultată se tratează cu acid pentru precipitarea acizilor wolframic și molibdenic, recomandați ca adaos de aliere în producția de oțel. Pornind de la catalizatori uzați conținând molibden și wolfram s-a studiat extragerea acestor metale cu soluții de hidroxid de sodiu, randamentele fiind cuprinse între 36-99%. S-a comunicat [6]

Conf. dr. ing. DUMITRU TURTOI, dr. ing. MIHAI BELCU, Universitatea "Politehnica" București, Facultatea de Chimie Industrială

posibilitatea recuperării simultane a wolframului, cobaltului şi tantalului din deşeuri ale industriei de aliaje dure, printr-o topire oxidantă a materialului adus la dimensiuni convenabile, urmată de o prelucrare hidrometalurgică. O metodă de recuperare a wolframului şi cobaltului din scule de aşchiere uzate [3] foloseşte dizolvarea anodică în soluţii de acid azotic 3-20% (vol.). Două brevete româneşti [7,8] au în vedere valorificarea wolframului din ţunder de oţel rapid prin solubilizarea fierului în soluţii de acid clorhidric, respectiv de acid sulfuric.

Pe lângă recuperarea wolframului, prezintă interes trecerea fierului din ţunder sub forma unui produs util. În acest sens, există preocupări privind obţinerea sulfatului de fier (II) necesar la obţinerea pigmenţilor [9] sau ca produs comercial de diverse purităţi [10-12].

**Partea experimentală**

Cele cinci probe de ţunder de oţel rapid luate în lucru au avut conţinuturi de wolfram cuprinse între 8,3-18,1%. În toate probele, wolframul există în stare oxidată la valenţa 6, fierul la valenţa 2 sau în stare metalică, iar în unele s-au găsit şi urme de carbon neoxidat. Densitatea probelor, stabilită picnometric a variat între 7,1-7,5 g/cm$^3$. Pornind de la aceste date, precum şi de la concentraţia relativ mare în probe, s-a presupus, în concordanţă cu observaţiile la microscopul metalografic, că în ţunder se găseşte wolframatul de fier, cu o structură ferberitică.

Pentru recuperarea wolframului, ţunderul se poate prelucra similar minereurilor ferberitice, cu soluţii de carbonat sau hidroxid de sodiu, când se formează wolframatul de sodiu solubil:

$$FeWO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2WO_4 + FeO + CO_2 \quad (1)$$

$$FeWO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2WO_4 + FeO + H_2O \quad (2)$$

Încercările preliminare de laborator au arătat că în mediu alcalin fierul se oxidează la valenţa 3, cu formarea hidroxidului amorf, voluminos. Chiar în condiţii dure de reacţie şi folosind ţunder măcinat până la dimensiuni sub 0,06 mm, randamentele maxime de solubilizare a wolframului obţinute au depăşit cu puţin 80%. Este de presupus că hidroxidul de fier (III) rezultat din reacţie acoperă suprafaţa granulelor nereacţionate, împiedicând desfăşurarea în continuare a reacţiei.

Testări preliminare de dezagregare a ţunderului cu soluţii de acid clorhidric şi respectiv sulfuric, în condiţii identice, au dus la solubilizări mai avansate ale fierului şi corespunzător la concentrări mai mari ale wolframului în reziduul insolubil.

$$FeWO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2WO_4 + FeSO_4 \quad (3)$$

Realizarea reacţiei la cald, precum şi mediul acid favorizează formarea acidului wolframic cristalin, uşor separabil. De altfel, concentrarea wolframului sub formă de acid wolframic în reziduul insolubil s-a manifestat în mod evident prin decolorarea fracţiunii insolubile pe parcursul reacţiei, în final el ajungând la o coloraţie gri cu nuanţe din ce în ce mai deschise pe măsura creşterii conţinutului de acid wolframic.

Studiul valorificării ţunderului de oţel rapid pe bază de wolfram s-a realizat în mediu de acid sulfuric, fiind luaţi în considerare următorii parametri de proces: durata reacţiei, temperatura sistemului, concentraţia iniţială şi excesul de acid sulfuric, influenţa prezenţei în sistem a unui oxidant. În continuare s-a studiat posibilitatea obţinerii sulfatului de fier (II) din soluţie şi a acidului wolframic din reziduul solid.

În studiul de laborator s-a folosit sortimentul cu cel mai ridicat conţinut de wolfram - 18,1%. Ţunderul s-a măcinat şi s-au luat în lucru două fracţiuni granulometrice: 0,063-0,090 mm şi 0,355-0,630 mm.

Într-un vas de sticlă cu fund plat, prevăzut cu refrigerent descendent, s-a introdus cantitatea necesară de soluţie de acid sulfuric de concentraţie cunoscută, s-a încălzit la 110°C, apoi s-a introdus cantitatea de ţunder pulverulent dorită (12 g) şi s-a amestecat cu ajutorul unui agitator electromagnetic. Pe toată durata reacţiei s-a urmărit ca temperatura să fie aceea de fierbere a soluţiei, cu excepţia primelor încercări care s-au realizat la temperatura camerei. La sfârşitul perioadei de reacţie s-a separat prin filtrare reziduul de faza lichidă şi s-a calculat randamentul de dezagregare a ţunderului. Conţinutul de fier din faza lichidă s-a stabilit prin oxidare totală cu acid azotic concentrat şi apoi titrare redox în mediu acid cu tiosulfat de sodiu în prezenţa acidului sulfosalicilic. Reziduul a fost spălat pe filtru cu o soluţie de acid clorhidric 0,1 N, apoi s-a uscat la 105°C. Masa solidă uscată s-a folosit în continuare pentru studiul separării wolframului, acest element fiind determinat gravimetric, din soluţia rezultată la contactarea cu hidroxid de sodiu 10%, prin precipitarea acidului wolframic cu acid clorhidric în prezenţă de cinconină.

Pentru separarea şi purificarea acidului wolframic s-au efectuat câteva dezagregări cu cantităţi de ţunder mai mari (40 g), în condiţiile optime stabilite anterior. Reziduul s-a tratat sub agitare cu o soluţie de amoniac, formându-se wolframatul de amoniu solubil. Fierul şi eventualele alte impurităţi rămân

nedizolvate. După filtrare, soluția s-a supus concentrării prin evaporare, când se degajă parțial amoniacul și se formează parawolframatul de amoniu insolubil:

$$12(NH_4)_2WO_4 \longrightarrow (NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O + 14NH_3 \quad (4)$$

Parawolframatul de amoniu poate constitui un produs finit sau se poate calcina la 500-600°C, când trece în trioxid de wolfram, ori se poate transforma în acid wolframic pur prin reacție cu o soluție de acid clorhidric.

**Rezultate și discuții**

Realizarea reacției la temperatura mediului ambiant (fig. 1a) duce la randamente de solubilizare de circa 80% pentru fracțiunea mare de țunder și de aproape 85% pentru fracțiunea fină. La temperatura de fierbere (fig. 1b), randamentele finale cresc la 96, respectiv 96,2%, iar viteza procesului sporește substanțial. Din aceste motive, în continuare, toate probele s-au realizat la temperatura de fierbere, cu refluxare totală sub agitare.

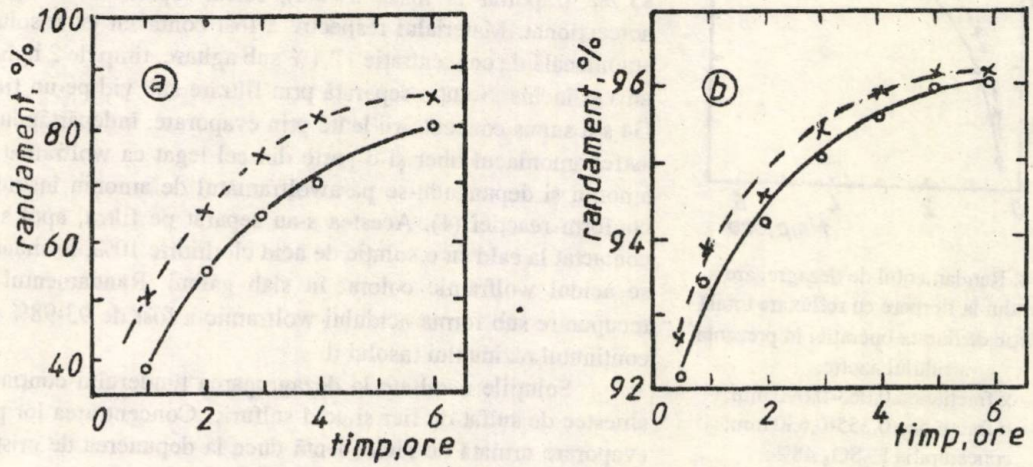



Fig. 1. Randamentul de dezagregare a țunderului în funcție de durata operației:
*a* - la temperatura mediului ambiant; *b* - la fierbere cu refluxare totală; T=110°C; x----x fracțiunea 0,063-0,090 mm; o----o fracțiunea 0,355-0,630 mm; concentrația $H_2SO_4$=48%, exces 100%

Creșterea concentrației inițiale a acidului sulfuric până la circa 50% duce la creșterea randamentului de solubilizare (fig. 2). Concentrațiile mai mari nu mai sporesc acest randament, probabil datorită aceluiași mecanism care duce la pasivarea oțelurilor în prezența acidului sulfuric concentrat.

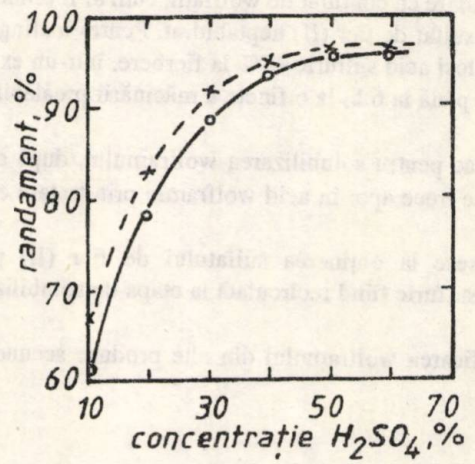



Fig. 2. Randamentul de dezagregare a țunderului la fierbere cu refluxare totală în funcție de concentrația acidului: x----x fracțiunea 0,063-0,090 mm; o----o fracțiunea 0,355-0,630 mm; timp 6 h; exces $H_2SO_4$ 100%

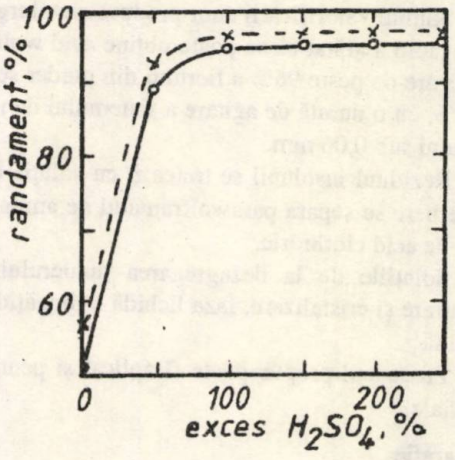



Fig. 3. Randamentul de dezagregare a țunderului la fierbere cu refluxare totală în funcție de excesul de acid: x----x fracțiunea 0,063-0,090 mm; o----o fracțiunea 0,355-0,630 mm; timp 6 h; concentrația $H_2SO_4$ 48%

Prezența unui exces de acid sulfuric în sistem față de cel necesar solubilizării întregii cantități de fier mărește randamentul de solubilizare (fig. 3). La un exces de aproximativ 100% și o valoare a randamentului de peste 96% solubilizarea se frânează, ca urmare a blocării suprafeței granulei cu acid wolframic insolubil.

Dezagregarea țunderului în prezența unui oxidant (acid azotic 5%) (fig. 4) mărește cu aproape 3% randamentul de solubilizare, dar presupune un reactiv suplimentar și impurifică produsul cu sulfați și azotați ai fierului trivalent. Este de așteptat ca un spor similar de randament, dar fără impurificarea produsului, să poată fi obținut în cazul utilizării a două trepte de dezagregare, cu circulația acidului în contracurent.

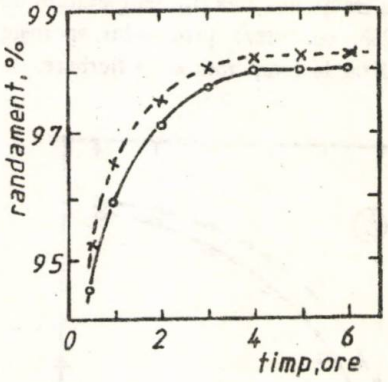



Fig. 4. Randamentul de dezagregare a țunderului la fierbere cu refluxare totală în funcție de durata operației în prezența acidului azotic:
x----x fracțiunea 0,063-0,090 mm;
o----o fracțiunea 0,355-0,630 mm;
concentrația $H_2SO_4$ 48%;
exces $H_2SO_4$ 100%; $HNO_3$ 5%

Reziduul insolubil obținut la dezagregarea în condiții optime (exces de acid sulfuric 100%, concentrație inițială 48%, agitare și fierbere cu refluxare totală) a fost prelucrat în continuare în vederea purificării. Conținutul de $WO_3$ a fost de 83,2% (raportat la masa uscată), restul reprezentând țunder nereacționat. Materialul respectiv a fost contactat cu o soluție amoniacală de concentrație 12,1% sub agitare, timp de 2 h, într-un vas închis. Soluția separată prin filtrare sub vid pe un filtru G4 s-a supus concentrării lente prin evaporare, îndepărtându-se astfel amoniacul liber și o parte din cel legat ca wolframat de amoniu și depunându-se parawolframatul de amoniu insolubil conform reacției (4). Acesta s-au separat pe filtru, apoi s-au contactat la cald cu o soluție de acid clorhidric 10%, formându-se acidul wolframic colorat în slab gălbui. Randamentul de recuperare sub forma acidului wolframic a fost de 93-98% din conținutul reziduului insolubil.

Soluțiile rezultate la dezagregarea țunderului conțin un amestec de sulfat de fier și acid sulfuric. Concentrarea lor prin evaporare urmată de răcire lentă duce la depunerea de cristale mari de sulfat de fier (II) heptahidrat.

Excesul de acid sulfuric acționând ca un salifiant, se poate depune peste 97% din sulfatul feros. După separare, soluția de acid sulfuric se poate aduce la concentrația de 48% și recircula la dezagregarea țunderului. Cristalele conțin 0,6-3% $H_2SO_4$ liber, în funcție de condițiile de lucru, ceea ce impune o fază de spălare a lor înaintea uscării și ambalării.

## Concluzii

Studiul valorificării unor produse metalurgice secundare cu conținut de wolfram, cum ar fi țunderul de oțel rapid a arătat că se poate obține acid wolframic și sulfat de fier (II) heptahidrat. Pentru a atinge o solubilizare de peste 96% a fierului din țunder se poate folosi acid sulfuric 48% la fierbere, într-un exces de 100%, cu o durată de agitare a sistemului de reacție de până la 6 h, la o finețe a măcinării prealabile a țunderului sub 0,06 mm.

Reziduul insolubil se tratează cu soluție de amoniac pentru solubilizarea wolframului, după care prin fierbere se separă parawolframatul de amoniu, care se trece apoi în acid wolframic prin tratare cu o soluție de acid clorhidric.

Soluțiile de la dezagregarea țunderului se folosesc la obținerea sulfatului de fier (II) prin concentrare și cristalizare, faza lichidă îmbogățită în acid sulfuric fiind recirculată la etapa de solubilizare a fierului.

Procedeul propus poate fi aplicat și pentru valorificarea wolframului din alte produse secundare industriale.

## Bibliografie

1. ZELIKMAN, A.N. și MEERSON, C.A., Metallurghia redkih metallov, Izd Metallurghia, Moscova, 1973
2. BARBIER, C., The Economics of Tungsten, Metal Bull. Books Ltd., Londra, 1971
3. MEDHAVILATHA, T. și VENKATCHALAM, S., Hydrometallurgy, **22**, nr. 3, 1989, p. 353
4. FUDZIMA, M. și OMORI HIROSHI, Brevet Japonia 1.179.728, 1988, conform Ref. Zh. Khim., **14** L 184P, 1990
5. JONG, B.W. ș.a., Bur. Mines U.S. Dep. Inter. nr. 9252 C1-27, 1989, conform Ref. Zh. Khim., **5 B** 4448, 1990
6. PALANT A.A. ș.a., Vses. sovesch. po him. i tekhnol. Mo i W Nalcik 13-15.09, 1988, tez.dokl. C 176 conform Ref. Zh. Khim. 16 L 142, 1989

7. IONESCU, T.D., TURTOI, D. şi MAIER GALBEN, EL., Brevet R.O. 59.291, 1975
8. TURTOI, D., POPESCU, M., GEORGESCU, I. şi COJOCARU, M., Brevet R.O. 79.490, 1982
9. KONOTNCIK, K.U. ş.a., Brevet URSS 1.458.318, 1987
10. CZERNIEC, J. şi SUWINSKA, T., Zesz. Nauk. Chem./Pt. 1, nr. 119, 1988, p. 109
11. SIMON, J. ş.a., Brevet Cehia, 255.816, 1985
12. TAUFMANN, P., Brevet Cehia, 258.392, 1986

Intrat în redacţie: 6.III.1995

# Recenzie

ION ŞEREŞ: **Injectarea materialelor termoplastice**, Editura Imprimeriei de Vest, Oradea, 1996, 612 p.

Lansată cu prilejul TIB'96, cartea dlui.ing. Ion Şereş, *Injectarea materialelor termoplastice*, constituie o iniţiativă deosebit de lăudabilă. Afirmaţia se bazează pe faptul că există puţine cărţi în limba română care să trateze prelucrarea materialelor plastice şi foarte puţine care să aibă ca subiect materialele termoplastice, în contextul în care acestea se întâlnesc, din ce în ce mai mult, în toate domeniile de activitate.

Cartea este structurată în nouă capitole şi o prefaţă a autorului.

Primul capitol, *Materiale termoplastice*, prezintă caracterizarea generală a acestora, apoi se tratează în detaliu proprietăţile fizice ale materialelor termoplastice, granulare sau pulverulente (medii discontinue), degradarea materialelor termoplastice sub acţiunea factorilor fizici şi chimici, degradarea biologică şi sub acţiunea mediului înconjurător. Tot în acest capitol se prezintă acţiunea fiziologică a produselor injectate, materialele auxiliare sau aditivii utilizaţi la prelucrarea prin injectare şi, în sfârşit, un subcapitol întreg descrie materialele termoplastice utilizate pentru injectare.

În capitolul 2, intitulat *Tehnologia injectării*, se definesc noţiunile întâlnite în cursul procesului de injectare, de asemenea, se arată condiţiile de formare şi influenţa acestora asupra pieselor injectate din materiale termoplastice.

Capitolul 3, *Maşini de injectat*, prezintă variantele constructive ale maşinilor de injectat, unitatea de injectare cu piston, cu melc, unitatea de închidere, acţionarea, comanda şi reglarea hidraulică a maşinilor de injectat, acţionarea electrică, comanda electrică şi electronică, batiul maşinii, elemente auxiliare ale maşinii de injectat.

Capitolul 4 se referă la *Metode speciale de injectare*, cum ar fi injectarea cu presiune interioară de gaz, injectarea sandwich, injectarea contracadentă.

În capitolul 5, *Piese injectate*, se descrie concepţia constructivă şi tehnologică privind forma pieselor injectate şi concepţia asamblării pieselor injectate, prezentându-se procedee de asamblare prin autofixare, sudură, nituire, lipire. Tot în acest capitol se prezintă calitatea pieselor injectate şi calculul pieselor injectate.

Capitolul 6, foarte amplu tratat, se intitulează *Matriţe de injectat* şi se referă la: caracteristicile generale ale matriţei, fenomene la curgerea materialului plastic în matriţă, sisteme de injectare în matriţă, sistemul de aruncare al matriţei, centrarea şi conducerea matriţelor de injectat, temperarea matriţelor, aerisirea matriţelor, construcţii deosebite de matriţe, condiţii tehnice de execuţie şi asamblare a matriţelor, tipizarea matriţelor, tratamente termice şi termochimice recomandate matriţelor, materiale folosite în construcţia matriţelor, procedee de execuţie a matriţelor, concepţia matriţei.

Capitolul 7 este dedicat *Automatizării procesului de injectare* şi cuprinde concepţia de bază a automatizării, reglarea parametrilor procesului de injectare, modalităţi de automatizare a procesului de injectare, calculatorul în procesul injectării.

Capitolul 8, *Operaţii suplimentare aplicate pieselor injectate*, se referă la prelucrări mecanice prin aşchiere, ornamentare, acoperiri ale suprafeţei, cum ar fi: metalizarea în vid cu aluminiu, depunerea chimică, vopsirea şi lăcuirea.

Capitolul 9, care este şi ultimul, oferă *Date utile*, suplimentare, care contribuie la înţelegerea noţiunilor din capitolele anterioare. Astfel, sunt prezentate o serie de tabele, care explică noţiunile prezentate în carte, notaţii şi relaţii de echivalenţă între unităţile de măsură, precum şi abrevieri ale materialelor plastice, standarde româneşti, date specifice tehnologiei de injectare etc.

Cartea este bogat ilustrată, iar fiecare capitol se încheie cu o bibliografie selectivă în care cititorul interesat poate găsi un plus de informaţie.

Rod al fructificării unei experienţe notabile de 22 de ani a autorului ca tehnolog, proiectant şi manager în domeniul injectării materialelor termoplastice la societatea PLASTOR, Oradea, această carte constituie un îndreptar preţios pentru inginerii specialişti din domeniu. Lucrarea oferă, pe lângă noţiuni specifice domeniului, şi o mulţime de date (relaţii, tabele, nomograme) cu aplicabilitate directă în practică, fiind de un real folos celor care doresc să se specializeze şi să se perfecţioneze în acest domeniu: studenţi, ingineri stagiari, ingineri tehnologi şi utilizatori de piese injectate. Trebuie amintit şi faptul că această carte a apărut cu sprijinul unor societăţi comerciale româneşti şi străine (menţionate în paginile publicitare de la sfârşitul cărţii), dar efortul principal rămâne, neîndoielnic, al autorului, care merită felicitări şi de la care aşteptăm şi alte lucrări la fel de interesante.

Doina Barbos

FLORIAN ZAHANAGIU

# Aglomerarea cristalelor în cristalizoare cu funcţionare continuă

C.Z.: 66.065.55

*The crystallization process in mixed suspension mixed product removal has been analyzed from the particle aggregation and agglomeration growth point of view. Thus, the appropriate computing programme allows the evaluation of the agglomeration degree, mean size dimension of the potential agglomerable particle and kinetic parameters of the real crystal particle size distribution. The algorithm may also be used for the preliminary selection of the bimodal distribution, accounting for the agglomeration mechanism in any particular crystallization process, and the discrimination of the above mechanism in the processes where the particle generation takes place by more than one mechanism.*

Aglomerarea este unul dintre procesele care însoţesc cristalizarea şi poate avea un rol determinant în generarea distribuţiei dimensiunii cristalelor în toate tipurile de cristalizatoare. Influenţa aglomerării este semnificativă la dimensiuni ale cristalelor cuprinse între 1μm şi 100 μm. Efectele aglomerării sunt reducerea numărului de particule din sistem şi creşterea dimensiunii medii a cristalelor.

Se poate considera formal, că aglomerarea decurge simultan cu cristalizarea (nucleaţia şi creşterea cristalelor), iar abaterea de la idealitate a distribuţiei reale a dimensiunii cristalelor se datorează aglomerării (neglijând alte posibile mecanisme de creştere a cristalelor, cum ar fi dispersia vitezelor de creştere, creşterea dependentă de dimensiune, ş.a.). Suprapunerea a două sau mai multe mecanisme de creştere face ca distribuţiile reale să difere foarte mult de o distribuţie ideală şi interpretarea lor în scopul controlului riguros al funcţionării cristalizorului industrial să devină foarte dificilă.

**Modelul matematic**

Unul din punctele cheie în elaborarea modelului matematic este alegerea distribuţiei ideale ca stare de referinţă. În lucrarea de faţă se admite valabilitatea modelului Nyvlt [1], pe baza căruia s-a propus următoarea ecuaţie pentru distribuţia teoretică a dimensiunii cristalelor în cristalizorul continuu cu agitare perfectă [2]:

$$M(L) = 100(1 + z + z^2/2 + z^3/6)\exp(-z) \quad (1)$$

unde:

$$z = \frac{3\,(L - L_N)}{\bar{L} - L_N} \quad (2)$$

Dacă aglomerarea are loc în masa suspensiei din cristalizor, atunci numărul şi implicit masa cristalelor mici se reduce, iar numărul, respectiv masa cristalelor mari creşte faţă de distribuţia teoretică. Considerând că particulele cu dimensiunea medie $\bar{L}_1$ se aglomerează şi formează particule cu dimensiunea medie $\bar{L}_2$, distribuţia reală va fi cel mai probabil bimodală (cu condiţia ca gradul de aglomerare să fie diferit de 0 şi 100%), ca rezultat al suprapunerii formale a două distribuţii ideale descrise de relaţii analoage cu relaţia (1).

Ing. FLORIAN ZAHANAGIU, Universitatea "Politehnica" Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Prin diferențierea celor două funcții cumulative, care descriu noile distribuții formale, se obține:

$$dm_1(L) = 100/6z_1^3\exp(-z_1)/(\overline{L}_1 - L_{N1}) \quad (3)$$

reprezentând distribuția necumulativă a particulelor potențial aglomerabile, respectiv scăderea masei particulelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_1$ și:

$$dm_2(L) = 100/6z_2^3\exp(-z_2)/(\overline{L}_2 - L_{N2}) \quad (4)$$

distribuția necumulativă a particulelor rezultate în urma aglomerării, respectiv creșterea masei particulelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_2$.

Variația totală de masă va fi:

$$dm(L) = dm_1(L) - dm_2(L) = 100/6\left[\frac{z_2^3\exp(-z_2)}{\overline{L}_2 - L_{N2}} - \frac{z_1^3\exp(-z_1)}{\overline{L}_1 - L_{N1}}\right] \quad (5)$$

Astfel, distribuția reală a dimensiunii particulelor în condițiile aglomerării parțiale poate fi obținută cu ajutorul relației:

$$dM_{exp}(L) = dM_{teoretic}(L) + dm(L) \quad (6)$$

de unde:

$$dM(L) = dM_{exp}(L) - dM_{teoretic}(L) \quad (7)$$

Ecuația (7) permite, pe baza unui algoritm ce va fi expus în continuare, să se calculeze dimensiunea medie a particulelor potențiale aglomerabile, gradul de aglomerare, parametrii cinetici ai procesului de cristalizare.

**Date experimentale**

Datele experimentale luate în considerare se referă la cristalizarea carbonatului de calciu în cristalizorul continuu cu agitare perfectă la scară de laborator (volumul cristalizorului = 1 litru) [3] și, respectiv, la cristalizarea dimetiltereftalatului de metil la scară pilot într-un cristalizor continuu cu reciclarea totală a suspensiei [4]. În tabelul 1 sunt prezentate datele primare privind distribuția cumulativă a celor două produse cristalizate.

**Tabelul 1**

DISTRIBUȚIILE CUMULATIVE ALE PROBELOR ADOPTATE CA EXEMPLE DE CALCUL

| Dimensiunea particulelor, μm | $M_{exp}.CaCO_3$, % | $M_{exp}.DMT$, % |
|---|---|---|
| 1,4 | 4,8 | 0,8 |
| 2,3 | 7,9 | 2,5 |
| 4 | 16,2 | 5,5 |
| 5,7 | 25,9 | 9,5 |
| 7,4 | 32,6 | 13,8 |
| 9,6 | 37,4 | 18 |
| 12,5 | 41,7 | 23,1 |
| 16,2 | 48,8 | 31,7 |
| 21,1 | 57,5 | 45,4 |
| 27,4 | 66,2 | 62,8 |
| 35,6 | 76,3 | 79,8 |
| 46,2 | 87,7 | 92,8 |
| 60 | 100 | 100 |

Într-o primă etapă s-a realizat o selecție a distribuțiilor, alegându-se numai cele care prezintă o bimodalitate evidentă, dovadă a existenței particulelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_1$, respectiv $\overline{L}_2$. Pentru a se preta unui calcul numeric, s-a făcut o interpolare a datelor experimentale cu ajutorul funcțiilor spline cubice. Distribuția cumulativă în baza masă, astfel obținută, a fost derivată în raport cu $L$ și reprezentată grafic (curba 1- fig. 1).

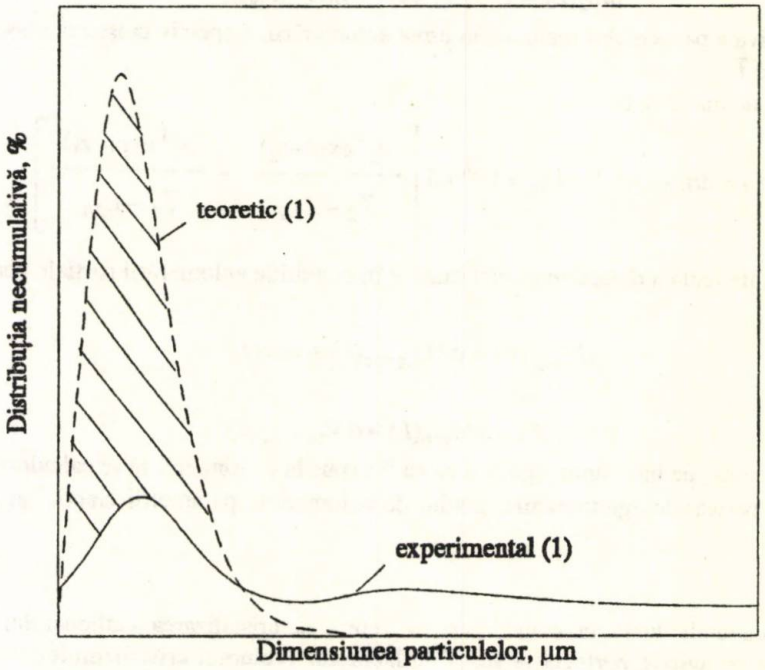



Fig. 1. Distribuțiile necumulative experimentală și calculată

**Evaluarea datelor experimentale și algoritmul de calcul**

Considerând că abaterea de la idealitate a distribuției reale se datorează exclusiv aglomerării, atunci distribuția ideală în absența aglomerării este caracterizată de o dimensiune medie $\overline{L}_1$. Construind cu ajutorul ecuației (1) funcția de distribuție cumulativă teoretică și derivând-o în raport cu $L$, se obține curba 2 din figura 1. Evident, condiția care se impune distribuției teoretice, este verificarea bilanțului de masă, adică:

$$\begin{array}{c}\text{masa cristalelor cu}\\ \text{dimensiunea medie}\\ \overline{L}_1\text{ (teoretic)}\end{array} = \begin{array}{c}\text{masa cristalelor cu}\\ \text{dimensiunea medie } \overline{L}_1\\ \text{rămase neaglomerate}\end{array} + \begin{array}{c}\text{masa cristalelor cu}\\ \text{dimensiunea}\\ \text{medie } \overline{L}_2\end{array} \qquad (8)$$

Bilanțul de mai sus poate fi exprimat mai precis utilizând integrala distribuției necumulative pe domenii (egală cu distribuția cumulativă pe intervalul vizat). Astfel, integrala lui $dM_{teoretic}(L)$ definită pe intervalul $L_N \div L_o$($L_o$ - dimensiunea particulelor la care distribuțiile teoretică și reală sunt egale) este masa cristalelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_1$, potențial aglomerabil, egală cu suprafața de sub curba 2 ($S_2$):

$$S_2 = \int_{L_N}^{L_0} dM_{teoretic}(L) \cdot dL \qquad (9)$$

Integrând pe același domeniu distribuția necumulativă experimentală, se obține masa cristalelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_1$, rămase neaglomerate, egală cu suprafața închisă de prima ramură a curbei 1($S_{11}$). Integrala distribuției necumulative experimentale pe intervalul $L_0 \div \infty$ (înlocuit în continuare cu $L_{max}$ reprezentând dimensiunea maximă a particulelor detectabile în sistem) va fi asociată cu masa cristalelor cu dimensiunea medie $\overline{L}_2$ (aglomeratele) și considerată egală cu suprafața închisă de ramura a doua a curbei 1 ($S_{12}$). Dacă bimodalitatea curbei 1 se datorează exclusiv aglomerării atunci integrând suprafața hașurată ($S_2$-$S_{11}$) se obține masa cristalelor cu dimensiunea $\overline{L}_1$ care s-au aglomerat, care va fi egală cu suprafața $S_{12}$. Raționamentul de mai sus poate fi simplificat dacă apelăm la funcția $dm(L)$ definită de ecuația (7), astfel că bilanțul de masă se reduce la $S_{negativă} = S_{pozitivă}$ (fig. 2) sau:

$$I_1 = \left| \int_{L_N}^{L_0} dm(L) \cdot dL \right| = I_2 = \int_{L_0}^{L_{max}} dm(L) \cdot dL \qquad (10)$$

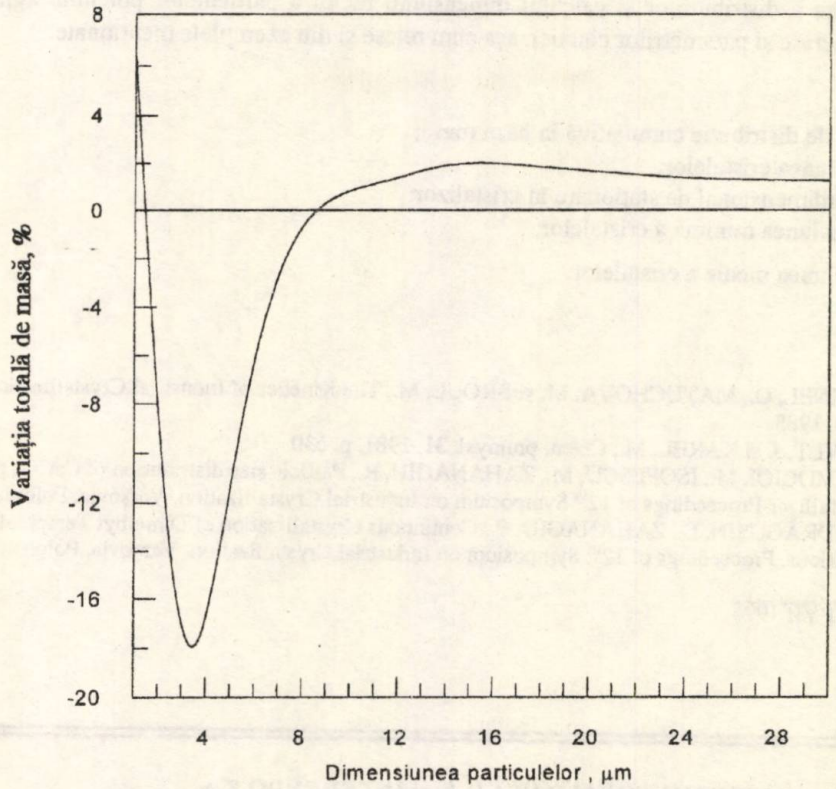



Fig. 2. Variația masei particulelor ($dm(L)$) în funcție de dimensiune

Pentru a satisface condiția (10), este necesară ajustarea distribuției teoretice prin parametrii ei $\bar{L}_1$, respectiv $L_N$. Se alege dimensiunea corespunzătoare primului maxim al curbei *1* ca prima aproximație a valorii lui $\bar{L}_1$, se calculează funcția $dm(L)$ cu relația (7) și integralele definite ale acestei funcții pe intervalele $L_N$-$L_o$, respectiv $L_o$-$L_{max}$. Se tatonează în jurul valorii inițiale a lui $\bar{L}_1$ până când integralele $I_1$ și $I_2$ devin egale. Dacă acest lucru nu este posibil fără a se pierde semnificația fizică a lui $\bar{L}_1$ (ex. $\bar{L}_1$—>0), atunci se trage concluzia că aglomerarea nu este mecanismul real de creștere a cristalelor sau, în orice caz, nu este singurul.

Definind gradul de aglomerare ca fracția de masă a particulelor obținute prin aglomerare sau fracția de masă a particulelor potențial aglomerabile cu dimensiunea medie $\bar{L}_1$, care au dus la formarea particulelor cu dimensiunea $\bar{L}_2$, se observă că valoarea acestuia va fi egală cu valoarea integralelor $I_1$ și $I_2$.

Pentru a evalua corect fenomenul și a calcula cât mai exact gradul de aglomerare, cât și parametrii cinetici ai procesului, se impune ca valoarea lui $L_N$ să fie bine aleasă. Deoarece granulometrul AGL-60, cu care au fost efectuate măsurătorile, are o limită inferioară de detecție egală cu lungimea de undă a razei laser, valoarea lui $L_N$ a fost aleasă astfel încât distribuția necumulativă în baza masă să nu prezinte discontinuități atunci când $L_N$—>0. Aplicarea algoritmului expus la cele două seturi de date experimentale conduce la rezultatele:

| | $CaCO_3$ | DMT |
|---|---|---|
| $L_N$, μm | 0,7 | 1,0 |
| $L_0$, μm | 8,0 | 7,2 |
| $\bar{L}_1$, μm | 3,3 | 3,1 |
| Grad aglomerare, % | 62,94 | 84,50 |

Interpretarea valorilor obținute prin prisma parametrilor procesului de cristalizare, va face subiectul unui alt studiu.

## Concluzii

Ponind de la premiza că aglomerarea este unicul mecanism de creştere a cristalelor s-a elaborat un algoritm de calcul, transpus, într-un program MATCAD, cu ajutorul căruia s-au studiat datele experimentale referitoare la cristalizarea continuă a $CaCO_3$ şi dimetiltereftalatului. Programul permite selecţia preliminară a distribuţiilor şi calculul dimensiunii medii a particulelor potenţial aglomerabile, gradului de aglomerare şi parametrilor cinetici, aşa cum reiese şi din exemplele menţionate.

## Notaţii

$M$- funcţia de distribuţie cumulativă în baza masă;
$L$ - dimensiunea cristalelor;
$z$ - timpul adimensional de staţionare în cristalizor;
$L_N$ - dimensiunea minimă a cristalelor;
$\overline{L}$ - dimensiunea medie a cristalelor.

## Bibliografie


1. NYVLT, J., SOHNEL, O., MATUCHOVA, M. şi BROUL, M., The Kinetics of Industrial Crystallization, Academia Praga, 1985
2. ZACEK, S., NYVLT, J. şi KAREL, M., Chem. prumysl. **31**, 1981, p. 630
3. FILIPESCU, L., MOCIOI, M., ISOPESCU, M., ZAHANAGIU, R., Particle size distribution of $CaCO_3$ precipitated in MSMPR crystallizer-Proceedings of 12th Symposium on Industrial Crystallization, Varşovia, Polonia, 1993
4. FILIPESCU, L., DRĂGUŞIN, E., ZAHANAGIU, F., Continuous Crystallization of Dimethyl Terephtalate under Adiabatic Conditions, Proceedings of 12th Symposium on Industrial Crystallization, Varşovia, Polonia, 1993


Intrat în redacţie: 31 VII 1996


**CHIMINFORM DATA S.A. şi INTEREXPO S.A.,**
cu sprijinul **Federaţiei Patronale din ramura industriei chimice şi petrochimice** organizează la Sala Palatului din Bucureşti, în perioada 15 - 18 aprilie 1997:

***ExpoCHEM '97*** *- Expoziţia Internaţională de Chimie Bucureşti '97*

Expoziţie specializată, cu participare internaţională, acoperind o tematică largă, legată de domeniul chimiei, petrochimiei şi ramurilor conexe.

In paralel cu Expoziţia, vor avea loc sesiuni de comunicări ce vor aborda subiecte făcând parte din tematica generală a *ExpoCHEM (BICEX) '97*. Intrarea gratuită.

***

Pentru informaţii detaliate
vă rugăm să vă adresaţi S. C. CHIMINFORM DATA S.A,
Calea Plevnei 139, sector 6, Bucureşti - 77131,
Tel : 637 22 01, Fax: 222 91 65

LAZĂR GABOR
IOSIF MĂLĂESCU

# Cercetări privind filtrarea lichidelor magnetice

C.Z.: 542.67

*In the magnetic liquids production process there is a final filtration step, a slow one, leading to the partial, and then total plugging of the membrane pores. In order to intensify this process, we experimented the filtration in the magnetic field or in the magnetic field with filamentar matrices of metallic wires in a van. The results of this research consist in the filtering rate intensification and magnetic liquids quality improvement by increasing the saturation, magnetization, size distribution reduction and increase of the colloidal particles concentration in the filtered liquid.*

În procesul de preparare a lichidelor magnetice este necesară o fază finală de eliminare a particulelor aglomerate și grosiere [1,2]. Calitatea lichidelor magnetice este determinată în principal de natura materialului magnetic dispersat, precum și de distribuția dimensională a acestuia. Eliminarea particulelor grosiere prin filtrare obișnuită decurge lent în special când concentrația particulelor este ridicată. Se produce un fenomen de astupare a porilor membranei de filtrare, caracteristic atunci când viteza de depunere este mică în comparație cu viteza de filtrare. În vederea intensificării vitezei de filtrare se propune filtrarea în gradient de câmp magnetic ale cărui linii să coincidă cu direcția de curgere. Se propune, de asemenea, filtrarea în gradient de câmp magnetic cu matrice filamentară introdusă în cuva de filtrare, care contribuie și la îmbunătățirea proprietăților lichidelor magnetice.

## Aspecte teoretice

Într-un câmp magnetic de intensitate magnetică $\vec{H}$, forța pe unitatea de volum ce acționează asupra unei particule omogene cu magnetizarea $\vec{M}$, este dată de relația [4]:

$$\vec{f_M} = \mu_0 (\vec{M} \cdot \nabla) \cdot \vec{H} \qquad (1)$$

unde $\nabla$ este operatorul "nabla" iar $\mu_0$ este permeabilitatea magnetică a vidului. Pentru curgerile dispersiilor fluide, presupunând fluidul neconductor electric, particulele individuale suspendate sunt mecanic libere să se alinieze în direcția câmpului, astfel că vectorii $\vec{M}$ și $\vec{H}$ se consideră a fi paraleli. În cazul unei magnetizări lineare $M = \chi \cdot H$, relația (1) devine:

$$f_m = \mu_0 M \nabla H = -\frac{1}{2}\mu_0 \cdot \chi \cdot \nabla H^2 \qquad (2)$$

unde $\chi$ reprezintă susceptibilitatea magnetică. Din această relație se observă că sensul forței magnetice coincide cu cel al gradientului de câmp pentru particulele parametrice ($\chi > 0$) și este invers acestuia pentru particulele diamagnetice ($\chi < 0$). Astfel, o particulă paramagnetică va fi atrasă spre o zonă de intensitate mare de câmp, în timp ce o particulă diamagnetică va fi respinsă spre o intensitate mică de câmp [3]. Creșterea intensității forței magnetice se poate realiza prin creșterea intensității câmpului magnetic $H$ sau

Dr. ing. LAZAR GABOR, fiz. IOSIF MALAESCU, Universitatea "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Protecția Mediului

prin obținerea unui gradient $\nabla H$ mare. Prin introducerea unor elemente feromagnetice în întrefier, ca rezultat al magnetizării acestora, câmpul magnetic este amplificat. Creșterea câmpului depinde de forma, dimensiunile și poziția materialelor magnetice numite și "elemente inductive". Acestea pot fi fire magnetice, ace, bile etc. alcătuind așa-numita "matrice filamentară" sau "lâna magnetică" [3]. O astfel de matrice filamentară evită dispersarea liniilor de câmp magnetic, asigură un gradient ridicat de câmp și oferă o suprafață mare de colectare a particulelor magnetice. Capacitatea de colectare a particulelor magnetice de către matricea filamentară depinde de raportul dintre diametrul particulei și diametrul firului colector, precum și de distanța dintre fire. Capacitatea de captare depinde, de asemenea, de suprafața totală oferită de matricea filamentară în raport cu volumul de lichid magnetic filtrat.

**Rezultate experimentale și discuții**

*Obținerea și filtrarea lichidelor magnetice*

Lichidele magnetice studiate au fost obținute printr-un procedeu care are la bază următoarele faze principale:

1. Coprecipitarea sărurilor bi- și trivalente de fier în mediu amoniacal și hidrofobizarea particulelor cu acid oleic;

2. Separarea și spălarea particulelor magnetice până la eliminarea ionilor impurificatori;

3. Dispersia particulelor prin peptizarea în petrol (sau alt mediu organic) la temperatură apropiată de temperatura de fierbere a acestuia;

4. Filtrarea coloidului magnetic obținut în vederea eliminării particulelor grosiere și aglomerate.

S-au obținut astfel, în vederea cercetării, lichide magnetice cu particule de magnetită dispersate în petrol și solubilizate cu acid oleic.

Deoarece procesul de filtrare poate duce la înfundarea treptată a porilor membranei, s-a efectuat un studiu privind împiedicarea depunerii pe membrană a particulelor aglomerate și totodată obținerea unui efect de intensificare a vitezei de filtrare și de separare dimensională a particulelor. În cadrul lucrării s-a realizat o instalație experimentală de laborator ce permite ca filtrarea să se obțină atât în absența, cât și în prezența gradientului de câmp magnetic [4].

Instalația este constituită dintr-un filtru simplu, deschis, sub cuva căruia s-a amplasat un câmp magnetic. Probele cercetate provin din aceeași șarjă de lichid magnetic, obținut prin metoda descrisă anterior. Proba 1 a fost filtrată în câmp gravitațional, proba 2 s-a filtrat în prezența câmpului magnetic amplasat sub cuvă, pentru a atrage lichidul spre membrana filtrantă. Proba 3 a fost obținută prin filtrare în câmp magnetic și matrice filamentară din fire de oțel cu diametrul de aproximativ 17 μm, amplasată în cuva filtrului. Această "lână magnetică" a ocupat 15% din volumul cuvei. În toate cazurile nivelul lichidului magnetic a fost menținut constant. În figura 1 s-a redat variația volumului specific de filtrat în funcție de timp pentru cele 3 probe. Față de cazul filtrării obișnuite (curba 1), se observă o intensificare de 1,25 ori în cazul filtrării în câmp magnetic (curba 2) și de 2,4 ori în cazul când se aplică câmp magnetic iar în cuvă se introduce matricea filamentară (curba 3).

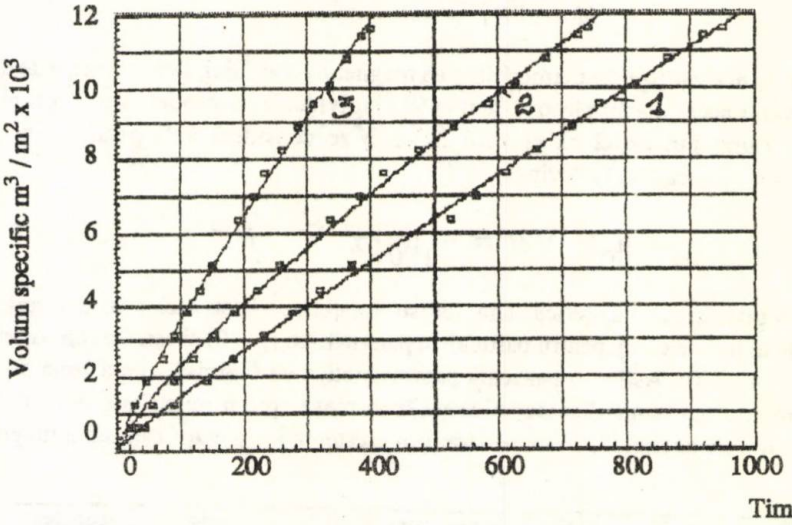



Fig. 1. Variația volumului specific de filtrat în funcție de timp pentru probele 1,2,3

*Proprietăți magnetice*

Pentru evaluarea proprietăților magnetice ale celor trei probe de lichid magnetic, au fost trasate curbele de magnetizare statică, redate în figura 2. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei, prin metoda inductivă, utilizând galvanometrul balistic. În figura 2 se observă că toate cele trei probe au o comportare superparamagnetică, ele prezentând remanența și magnetizarea lor crescândă cu câmpul aplicat până la o valoare de saturație.

Pentru magnetizarea de saturație $M$ s-a presupus o dependență în funcție de inducția $B$, de tip Longevin [5-8].

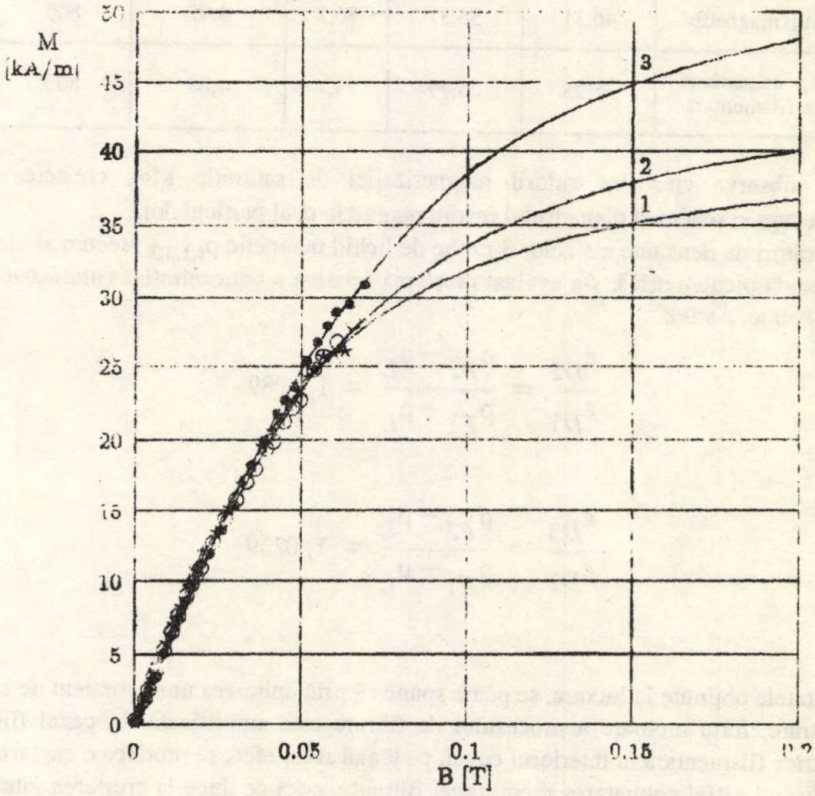



Fig. 2. Variația magnetizației în funcție de câmpul magnetic aplicat, pentru probele 1,2,3

$$M = M_{\infty} \cdot \left[ cth \; a \; B - \frac{1}{a \cdot B} \right] \tag{3}$$

$$M_{\infty} = n \cdot m_p \tag{4}$$

unde $M_{\infty}$ este magnetizarea de saturație a lichidului magnetic;

$n$ - concentrația particulelor;

$m_p$ - momentul magnetic al unei particule;

$a$ - o constantă dată de relația:

$$a = \frac{m_p}{kT} = \frac{V \cdot M_s}{kT} \tag{5}$$

unde : $M_s$ este magnetizarea spontană a particulei de magnetită;

$V$ - volumul magnetic mediu al particulei;

$k$ - constanta lui Boltzman;

$T$ - temperatura absolută.

Cu ajutorul perechilor de valori $B$ și $M$ au fost determinate constantele $M_{\infty}$ și $a$. Utilizând relațiile (3) și (4) s-au calculat valorile pentru $m_p$ și $n$. Admițând o formă sferică pentru particule, din relațiile (4,5) s-a determinat diametrul mediului magnetic al particulelor considerându-se $M_s = 4{,}5.10^5$ A/m [3]. Rezultatele sunt redate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE PENTRU DIFERITE TIPURI DE FILTRARE

| Nr. probă | Tipul de filtrare | $M_\infty$, kA/m | $a$, $T^{-1}$ | $d$, Å | $n$, $m^{-3} \cdot 10^{-23}$ | $p_i$, $kg/m^3$ | $p_f$, $kg/m^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | fără câmp magnetic | 41,47 | 43,56 | 91,5 | 2,30 | 800 | 1288,5 |
| 2 | cu câmp magnetic | 46,31 | 36,37 | 86,2 | 3,07 | 800 | 1292,9 |
| 3 | cu câmp magnetic și matrice filamentară | 58,25 | 28,79 | 79,7 | 4,88 | 800 | 1294,7 |

Se poate observa creșterea valorii magnetizației de saturație M∞, creșterea concentrației particulelor *n*, precum și scăderea diametrului mediu magnetic *d*, al particulelor.

Din măsurători de densitate ale celor 3 probe de lichid magnetic $\rho_{f,1,2,3}$ precum și ale lichidului de bază $\rho_1$, prin metoda picnometrică, s-a evaluat creșterea relativă a concentrației volumetrice $\varepsilon_{D2} / \varepsilon_{D1}$ și $\varepsilon_{D3} / \varepsilon_{D1}$ a fazei solide. Astfel:

$$\frac{\varepsilon_{D2}}{\varepsilon_{D1}} = \frac{\rho_{F2} - \rho_L}{\rho_{F1} - \rho_L} = 1,0089 \qquad (6)$$

respectiv:

$$\frac{\varepsilon_{D3}}{\varepsilon_{D1}} = \frac{\rho_{F3} - \rho_L}{\rho_{F1} - \rho_L} = 1,0269 \qquad (7)$$

## Concluzii

Din rezultatele obținute în lucrare, se poate spune că prin aplicarea unui gradient de câmp magnetic sub cuva de filtrare, forța motoare a procesului de filtrare este amplificată. În cazul filtrării în câmp magnetic cu matrice filamentară în interiorul cuvei, pe lângă acest efect se produce o captare a particulelor grosiere, împiedicând astfel colmatarea membranei filtrante, ceea ce duce la creșterea vitezei de filtrare. Aceste rezultate sunt confirmate de măsurătorile magnetice.

Astfel, din tabelul 1 se constată scăderea diametrului mediu magnetic al particulelor, creșterea concentrației volumetrice relative a fazei solide, concomitent cu o creștere a valorii magnetizației de saturație a lichidului magnetic.

În concluzie, filtrarea în câmp magnetic cu matrice filamentară duce la îmbunătățirea proprietăților lichidelor magnetice.

## Bibliografie


1. ROSENSWEIG, R.E., Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, 1985
2. GROPȘIAN, Z., GABOR, L., MINEA, R. și GABOR, D., Rev.Chim., (București), **43**, nr. 9, 1992
3. REZLESCU, N., BĂDESCU, V., BRÂNDUȘA, E. și IACOB, GH., Principiile separării magnetice a materialelor, Ed. Academiei, București, 1984
4. GABOR, L., MINEA, R. și GABOR, D., Brevet RO, 108851, 1994
5. KAISER, R. și MISKOLCZY, G., J. Appl. Phys, **41**, nr. 3, 1970
6. GRADY, K.O., STEMAROSOW, H.R., CHANTRELL, R.W., FLETCHER, D., UNWIN, D. și PARKER, M.R., IEEE Trans. on Mag., vol. Mag.-**22**, nr. 5, 1986
7. KNELLER, R., Ferromagnetismus, Springer Verlag, 1962
8. BURZO, E., Fizica fenomenelor magnetice, **3**, Ed. Academiei, București, 1983


Intrat în redacție: 20.X.1995

LIVIU PALAGHIAN
IULIAN BÂRSAN

# Aspecte privind mecanismul distrugerii prin oboseală în medii corozive şi posibilităţi de prognozare a acestuia

C.Z.: 620.194

*This article presents the ferrous or nonferrous materials fatigue destruction in corrosive media. During their fatigue destruction in corrosive media, some chemical and physical modifications take place, and it is possible to render them evident by anode current analysis, pH and electrode potential analysis, a.s.o. These values depend on the material degradation, expressed mainly by the size of the crack.*

*Mathematical models for predicting the fatigue destruction in corrosive media were also developed.*

Distrugerea prin oboseală în mediu corosiv este un proces complex, manifestându-se prin acumularea treptată a microdistrugerilor sub influenţa, în principal, a sarcinilor ciclice şi a mediului corosiv şi respectiv a tuturor factorilor care influenţează aceşti doi parametri. Toate materialele pe bază de Fe, Al, Ti, Cu sau alte materiale metalice feroase sau neferoase sunt susceptibile acestui mod de distrugere specific industriei chimice, petroliere, metalurgice.

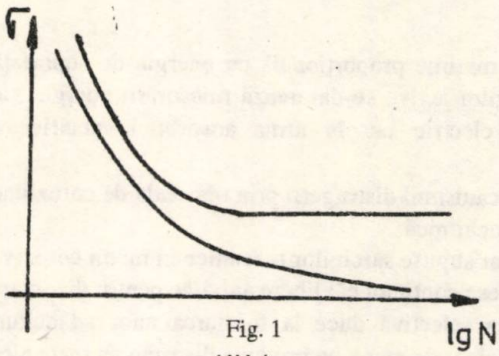



Fig. 1

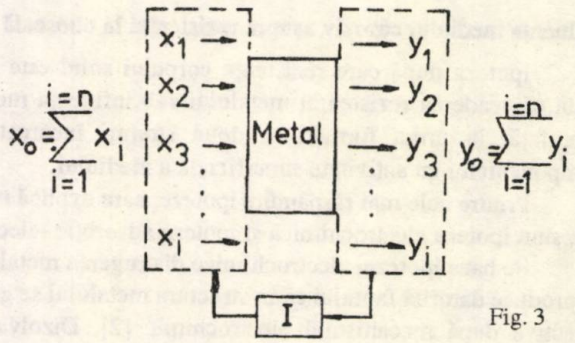



Fig. 3

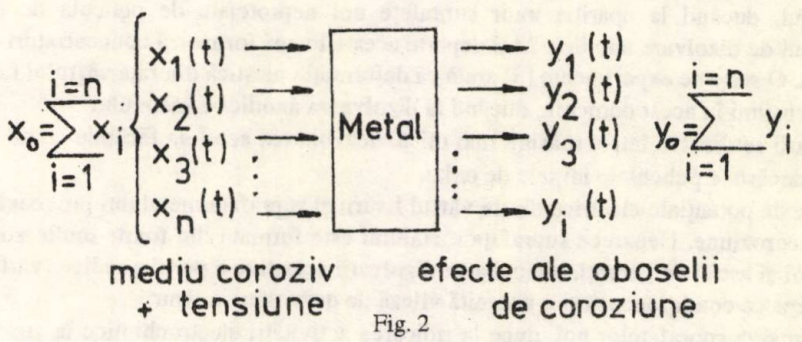



Fig. 2

Dr. ing. LIVIU PALAGHIAN, fiz. IULIAN BÂRSAN, Universitatea "Dunărea de Jos", Galaţi

Una din caracteristicile oboselii în medii corozive este lipsa unei limite de oboseală clare ca în cazul solicitărilor în oboseală în aer (fig. 1), curba tensiune-număr ciclic de solicitare, tinzând asimptotic către axa absciselor. Din această cauză pentru caracterizarea limitei de oboseală în medii corozive se folosește noțiunea de limită convențională de rezistență la oboseală în mediu coroziv. Aceasta reprezintă valoarea maximă a tensiunii la care nu se produce distrugerea prin oboseală la un număr finit de cicli de solicitare (numit bază de încercare). Specific acestui tip de distrugere, este apariția, în primul stadiu al degradării, a unui număr mare de fisuri și nu a uneia singure ca în cazul solicitărilor în aer. Caracteristic este și faptul că în mediu coroziv sensibilitatea oțelului la concentratorii de tensiune este mult mai scăzută.

Oboseala de coroziune apare în medii de săruri, baze, acizi sau în aer umed, fiind condiționată pe de o parte de procesele de adsorbție, hidrogenare, dizolvarea anodică, iar pe de altă parte de caracteristicile fizico-mecanice și electrochimice ale metalului și de condițiile de solicitare (temperatură, sarcină etc.).

În materialele supuse solicitării ciclice în mediul coroziv se produc modificări electro-chimice, structurale, ale stării de tensiuni, de microduritate etc., care, la rândul lor, pot influența printr-un sistem de autocomandă factorii inițiali.

Privit din acest punct de vedere distrugerea prin oboseală în mediu coroziv poate fi tratată simplificat ca un sistem deschis fără legătură inversă (fig. 2) sau mult mai complex sub forma unui sistem cu legătură inversă (fig. 3), dar care complică foarte mult modelarea matematică.

Între mărimile de intrare și mărimile de ieșire se stabilesc legături funcționale. Dacă mărimile de intrare sunt $x_i$ și mărimile de ieșire sunt $y_i$ atunci între acestea se stabilesc legături de forma:

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1,\ldots,x_n) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ y_n &= f_{nn}(x_1,\ldots,x_n) \end{aligned} \qquad (1)$$

Ca mărimi de intrare pot fi considerate caracteristicile mediului coroziv (viteză de coroziune, *p*H, parametri ce descriu procesele chimice), caracteristici ale sarcinii exterioare aplicate, precum și parametri care caracterizează morfologia suprafețelor supuse distrugerii.

Drept elemente de ieșire pot fi considerate modificările care se produc în timp în stratul superficial cum ar fi cele ale: potențialului de electrod, microdurității, deformației, structurii materialului.

**Influența mediului coroziv asupra rezistenței la oboseală**

Ipoteza după care rezistența corpului solid este o mărime proporțională cu energia de suprafață arată că scăderea rezistenței metalului sub influența mediilor active se datorează micșorării energiei de suprafață, în urma formării a două straturi încărcate electric sau în urma adsorbției specifice a componentelor cu activitate superficială a mediului.

Printre cele mai răspândite ipoteze, care explică mecanismul distrugerii prin oboseala de coroziune [1], sunt ipoteza electrochimică și ipoteza adsorbție -electrochimică.

Pe baza ipotezei electrochimice distrugerea metalelor supuse sarcinilor mecanice în medii corozive se produce datorită faptului că în structura metalului se găsesc continuu căi libere anodice pentru dizolvare selectivă după mecanismul electrochimic [2]. Dizolvarea selectivă duce la formarea unor adâncituri înguste pe suprafața metalului. La un nivel de tensiuni suficient de mare, se produce distrugerea mecanică a microdomeniului, ducând la apariția unor suprafețe noi neprotejate de pelicula de oxid, ceea ce intensifică procesul de dizolvare anodică. Mai departe aceste locuri formează concentratori de tensiune și procesul se repetă. O serie de experimente [3] arată că deformația plastică din fața vârfului fisurii provoacă concentrarea de tensiuni în acest domeniu, ducând la dizolvarea anodică a metalului.

Pereții fisurii se dizolvă într-o măsură mai mică, dezvoltarea acesteia făcându-se pe suprafețele de pe care au fost îndepărtate peliculele inițiale de oxizi.

Diferențele de potențiale electrice dintre vârful fisurii și suprafața metalului provoacă apariția unor curenți de electrocoroziune. Deoarece suprafața metalului este formată din foarte multe zone în care pot apare suprafețe noi și astfel de curenți, intensitatea dizolvării selective a părții anodice (vârful fisurii) este destul de mare, ceea ce condiționează și o anumită viteză de dezvoltare a fisurii.

Astfel, formarea suprafețelor noi, duce la ridicarea activității electrochimice în zona de apariție a distrugerii, provocând deplasarea potențialului electric în domenii mai negative, suprafața zonei distruse lucrând ca o zonă anodică. Dezvoltarea fisurii poate fi explicată și pe baza teoriei peliculare după care, datorită deformației plastice, concentrarea de tensiuni duce la ruperea peliculei protectoare de oxizi de pe suprafața metalului care este mai fragilă decât aceasta [4].

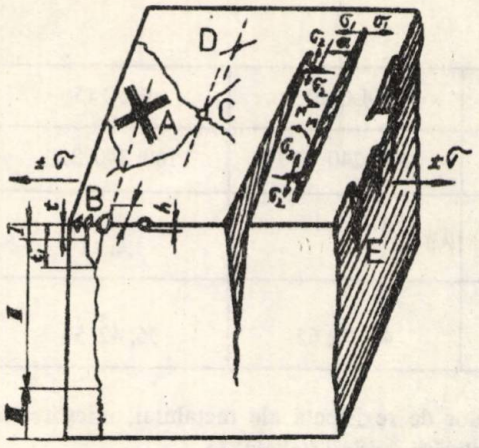



Fig. 4

Procesul de distrugere în mediu coroziv parcurge trei etape [1] (fig. 4). În prima etapă procesul se manifestă prin apariția unor cratere de coroziune la nivelul benzilor de alunecare de pe suprafața metalului (A), apărute în urma deplasării dislocațiilor la nivelul incluziunilor nemetalice (B), la granița grăunților cristalini (C), sau pe suprafețe cu defecte mecanice (D). Deformarea ciclică favorizează îndepărtarea produșilor de coroziune din craterele noi formate ceea ce duce la intensificarea proceselor electrochimice. De asemenea, deformarea plastică a metalului provoacă creșterea activității electrochimice.

În urma concentrării tensiunilor mecanice microcraterele de adâncime *h*, vor evolua într-o microfisură de oboseală prin coroziune de adâncime *t*. Pe măsura creșterii lungimii *l* a acestor microfisuri se produc condițiile unirii a două sau a multora dintre ele care se află pe aceeași suprafață (de exemplu, microfisurile A și B). O astfel de unire duce la intensificarea concentrării tensiunilor și la crearea condițiilor pentru apariția unei fisuri magistrale. La o adâncime $t_1$, diferită pentru diverse materiale și condiții de încercare fisurile apropiate între ele se pot uni într-o fisură magistrală. Unirea subcritică a fisurilor formează etapa a doua a distrugerii.

Etapa a III-a a ruperii constă în dezvoltarea rapidă a fisurii și ruperea completă a elementului solicitat. Sub influența unor momente de încovoiere *M* în vârful fisurilor magistrale apar tensiuni normale $\sigma_2$, care acționează perpendicular pe direcția tensiunilor normale principale $\sigma_1$ care au provocat fisurile inițiale. Astfel se creează condițiile formării unor fisuri longitudinale,a căror creștere poate condiționa forfecarea metalului la distanța *a*. Un astfel de sistem de dezvoltare și unire a fisurilor de coroziune duce la formarea unei zone de rupere cu suprafețe multiple (*E*), caracteristică numai ruperii prin oboseala de coroziune.

Eterogenitatea electrochimică a suprafeței materialului solicitat crește în urma: acumulării în volum a degradării manifestate prin: acumulării vacanțelor, ieșirii dislocațiilor pe suprafața epruvetei, separarea carbonului la granița grăunților cristalini sau prin apariția benzilor de alunecare. Această eterogenitate electrochimică duce la deplasarea potențialului de electrod înspre zona anodică mai electronegativă. Modificarea valorii potențialului de electrod este influențată de solicitarea ciclică care acționează asupra metalului, aceasta condiționând formarea și distrugerea peliculelor de oxizi în urma acțiunii oxigenului care se găsește în soluție, sau pe baza formării peliculelor de protecție care conțin produși de coroziune.

Tensiunile mecanice cedează acestor suprafețe o cantitate de energie care, cu cât este mai mare, duce la scăderea sensibilității termodinamice și la distrugerea peliculelor pasive de oxizi. Potențialul de electrod se deplasează în zonele mai negative, existând părerea totuși că o influență mai mare asupra acestor deplasări o are acumularea locală a dislocațiilor care provoacă creșterea energiei interne [5].

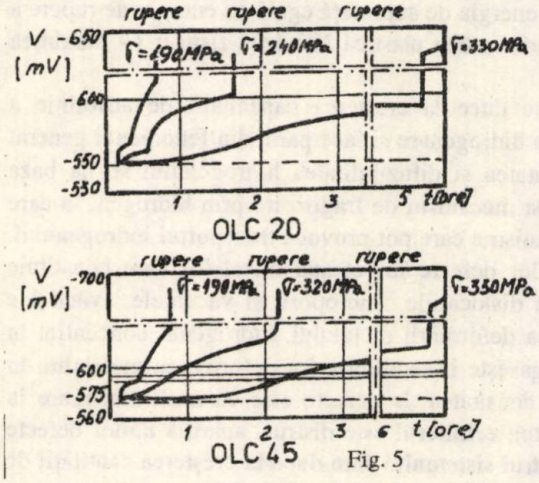



Fig. 5

Solicitările ciclice în mediu coroziv duc la deplasarea potențialului de electrod spre domenii cu valori electrice negative, intensitatea acesteia depinzând de nivelul tensiunilor aplicate, de rezistența și proprietățile chimice ale metalului studiat.

În general, variația potențialului de electrod parcurge, similar proceselor descrise în dezvoltarea fisurii, trei etape (fig. 5).

Momentul aplicării sarcinii este caracterizat printr-un salt de potențial cu atât mai mare cu cât mai mare este tensiunea mecanică aplicată și mai scazută rezistența materialului studiat (etapa I).

În continuare intensitatea saltului de potențial scade sensibil, modificându-se foarte puțin în cursul perioadei imediat următoare. Timpul, în cursul căruia potențialul rămâne relativ stabil, crește odată cu scăderea nivelului de tensiune aplicat și cu rezistența materialului analizat (etapa II).

Odată cu creșterea numărului ciclilor de solicitare, din nou se observă o modificare sensibilă a potențialului de electrod, urmată de creșterea foarte bruscă care marchează momentul ruperii (etapa III).

**Tabelul 1**

| Parametrii procesului | Fier | OLC 20 | OLC 45 |
|---|---|---|---|
| Tensiunea ciclic [MPa] | 160; 240; 320 | 160 240; 320 | 160; 240; 320 |
| Saltul de potențial în momentul încărcării [mV] | 2; 6; 25 | 1.5; 5; 13 | 1,4; 11 |
| Diferența de potențial (momentul încărcării-momentul ruperii) [mV] | 56; 70; 90 | 40; 50; 62 | 36; 42; 50 |

Scăderea tensiunii aplicate și ridicarea caracteristicilor de rezistență ale metalului, micșorează diferența de potențial dintre momentul ruperii și momentul aplicării sarcinii (tabelul 1).

Datele din literatură [6] arată că modificarea valorii potențialului de electrod în momentul încărcării epruvetei, de asemenea diferența de potențial dintre momentul încărcării și cel al deplinei distrugeri se micșorează odată cu creșterea conținutului de carbon în oțeluri.

În practică totuși se întâlnesc și cazuri de scădere a rezistenței la oboseală, care nu pot fi explicate cu ajutorul teoriei electrochimice. Multe medii corozive, în particular acizi, duc la degradări prin oboseală de coroziune, cu toate că pe suprafața metalului nu apar microciupituri care constituie microconcentratori de tensiune. În același timp, în soluții puternic alcaline (*p*H=12) rezistența la oboseală practic nu se modifică deși suprafața materialului este acoperită cu ciupituri.

Ipoteza electrochimică nu ține cont de fenomenul de adsorbție, hidrogenare și altele.

Mult mai universală poate fi considerată [1] ipoteza de adsorbție-electrochimică, după care primul act al interacțiunii mediului coroziv cu metalul deformat este adsorbția moleculelor mediului, care duc inevitabil la modificarea termodinamicii și a energiei de suprafață a metalului [8], și astfel posibilitatea hidrogenării zonelor catodice ale metalului, care provoacă oboseala de hidrogenare.

În locul de ieșire al dislocațiilor pe suprafața metalului, în adâncituri, predomină fenomene de adsorbție fizică, iar pe proeminențele formate de benzile de alunecare predomină procese de chemosorbție și de coroziune.

După cum se cunoaște, tensiunea care apare într-un corp cu fisuri poate fi exprimată cu relația [1]:

$$\sigma = K\sqrt{\frac{\pi E(\gamma - \gamma_1)}{l}} \qquad (2)$$

Relație în care: $E$ este modulul de elasticitate; $\gamma$ - energia de suprafață egală cu energia de rupere a legăturii interatomice; $\gamma_1$ - energia consumată pentru deformarea plastică în vârful fisurii; $l$ - lungimea fisurii, iar $K$ este coeficient de intensitate a tensiunilor.

Creșterea numărului de defecte în oțeluri poate duce la creșterea capacității de adsorbție a hidrogenului, producându-se fenomenul de oboseală prin hidrogenare și face parte din fenomenul general de oboseală de coroziune. Interacțiunea dintre solubilitatea și difuzibilitatea hidrogenului stă la baza mecanismului fragilizării prin hidrogen. În afară de acest mecanism de fragilizare prin hidrogen, în care acesta este transportat pe calea difuziei sunt și alte mecanisme care pot provoca transportul hidrogenului. Acest proces poate fi condiționat de prezența diverselor defecte în rețeaua metalelor care constituie capcane pentru atomii de hidrogen. Același efect îl au dislocațiile, microporii și vacanțele, având loc interacțiuni între hidrogenul adsorbit și acestea. Înaintea deformării metalului, hidrogenul concentrat în defecte și dizolvat în rețeaua cristalină a metalului se găsește în echilibru. La deformarea metalului, în vecinătatea vârfului fisurii, în zona deformată plastic, densitatea de defecte este cu mult mai mare în comparație cu celelalte zone ale materialului. În acest fel, echilibrul este distrus, apariția noilor defecte dând naștere unui curent de hidrogen îndreptat spre centrul sistemului care duce la creșterea cantității de hidrogen absorbit. În locurile de precipitare a hidrogenului reținut în metal, presiunea poate atinge valori foarte mari ceea ce duce la formarea de goluri prin deformare plastică în materialele ductile, respectiv fisuri de clivare în materialele fragile.

Condiția pentru dezvoltarea fisurii poate fi scrisă sub forma:

$$p_{H_2} + \sigma = \sqrt{\frac{E\gamma_p}{(1-\nu^2)\,d}} \qquad (3)$$

unde $p_{H2}$ este presiunea hidrogenului; $\sigma$- tensiunea exterioară aplicată; $E$ - modulul de elasticitate; $\nu$ - coeficientul de contracție transversală Poisson; $\gamma_p$- energia efectivă necesară pentru ruperea materialului în vârful fisurii, iar $d$ este dimensiunea inițială a defectului.

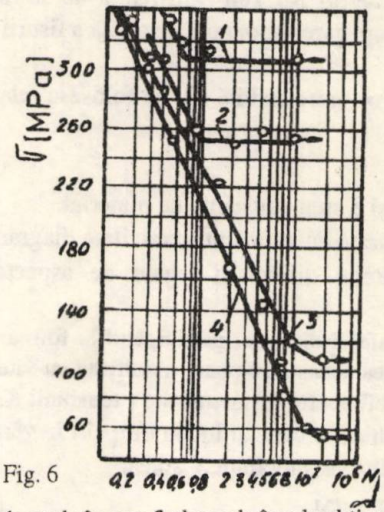



Fig. 6

*1*-oboseala în aer; *2*-oboseala în adsorbție; *3*-oboseala de dehidrogenare; *4*-oboseala în mediu coroziv

Din cele arătate mai sus se remarcă că în dependența de starea termodinamică a sistemului mediu-metal solicitat, scăderea rezistenței la oboseală poate apare ca urmare a efectului de adsorbție, a solubilizării anodice pe cale electrochimică sau în urma fragilizării prin hidrogenare. Adesea acești factori, acționează concomitent și nu pot fi separați. Totuși, dacă prevalează unul din acești factori concomitent cu solicitarea ciclică se va produce: oboseală la adsorbție, oboseală de coroziune sau oboseală de hidrogenare, a căror efect asupra unui oțel slab aliat este arătat în figura 6.

De obicei, totuși prin oboseala de coroziune se înțelege în general procesul distrugerii prin oboseală în prezența mediului coroziv.

## Folosirea principiilor mecanicii ruperii în descrierea procesului de oboseală în mediu coroziv

Existența unei fisuri într-o piesă duce la creșterea tensiunilor în raport cu tensiunile existente în piesă în lipsa acesteia. Factorul care arată nivelul creșterii tensiunilor în prezența fisurii față de nivelul de tensiuni existent în piesa fără fisuri poartă numele de factor sau coeficient de intensitate a tensiunilor și se notează cu $K$, purtând un indice în funcție de modul de extensie a fisurii. Pentru modul I de extensie a fisurii (tracțiune) se notează cu $K_I$. Pentru fisuri care se dezvoltă în plăci, factorul $K_I$ se determină cu relația:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a} \qquad (4)$$

relație în care: $Y$ este factor geometric; $\sigma$ - tensiunea aplicată, iar $a$ este semiaxa mare a fisurii.

În condițiile existenței unei fisuri într-un material, dacă sarcinile aplicate cresc progresiv, se constată că la o valoare $\sigma_f$ a tensiunii, mult mai mică decât rezistența la rupere a materialului, fisurile se propagă brusc și se produce ruperea fragilă. Valoarea factorului de intensitate, calculată cu această tensiune, se numește factor critic de intensitate a tensiunilor și se notează cu $K_{Ic}$ [10]. Este necesar să se facă deosebire între factorul de intensitate a tensiunilor $K_I$ și factorul de intensitate a tensiunilor $K_{Ic}$; în timp ce $K_I$ reprezintă o măsură a intensității tensiunii în zona fisurii, factorul critic de intensitate a tensiunii $K_{Ic}$ este o caracteristică de material, care reflecă susceptibilitatea acestuia la extensia instabilă a fisurii, în condițiile în care în vecinătatea frontului fisurii există o stare plană de tensiuni sau de deformații.

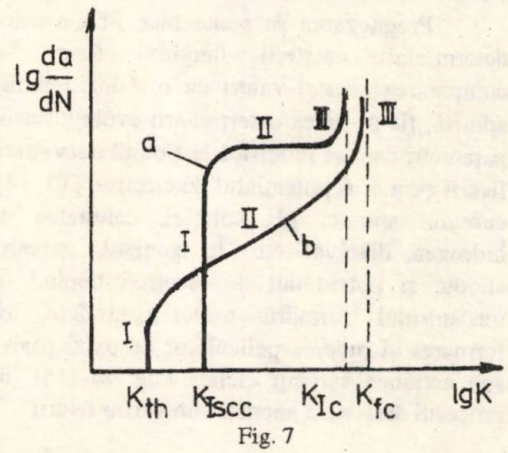



Fig. 7

În medii corozive sub sarcină statică, propagarea fisurii se face la valori $K$ sub valoarea $K_{Ic}$ determinată de obicei în aer. Acest mod de propagare poate să survină la tensiuni extrem de mici. Într-o reprezentare $K$-viteză de dezvoltare a fisurii $da/dN$ ($N$ = numărul ciclilor de solicitare) diagrama are forma din figura 7.

Diagrama constă din trei zone I-III și este limitată la dreapta de factorul critic de intensitate a tensiunilor $K_{Ic}$, la atingerea căruia fisura se dezvoltă spontan și la stânga de valoarea limită $K$ pentru care $da/dN \longrightarrow 0$, care definește parametrul $K_{Iscc}$ sau tenacitatea limită în condițiile mediului coroziv.

Deci la o încărcare sub $K_{Iscc}$ dezvoltarea fisurii nu se mai realizează (fig. 7 *a*). Parametrul $K_{Iscc}$ nu este o caracteristică de material în sensul $K_{Ic}$, ci depinde de cuplul metal-mediu.

În condițiile solicitărilor variabile în mediu coroziv, evoluția distrugerii poate fi reprezentată tot în aceleași coordonate $da/dN$ - $K(\Delta K)$ și reprezintă o curbă sub forma S. Uneori în loc de valoarea $K$ se folosește amplitudinea factorului de intensitate $\Delta K(\Delta K = K_{max}-K_{min})$. Valorile $K_{max}$ și $K_{min}$ se determină corespunzător cu relația (4) în funcție de limitele de oscilație ale tensiunilor exterioare ($\sigma_{max}$, $\sigma_{min}$).

La stânga o astfel de curbă este limitată (fig. 7 *b*) de parametrul $K_{th}$ sub care fisura nu se mai propagă și la dreapta de parametrul $K_{fc}$, la atingerea căruia are loc propagarea spontană instabilă a fisurii și care duce la rupere.

Pentru descrierea vitezei de dezvoltare a fisurii în zona de propagare stabilă (II) se folosesc relații de tip Paris [9].

$$da/dN = C(\Delta K)^n \tag{5}$$

unde: $a$ este lungimea fisurii; $N$-numărul ciclilor de solicitare; iar $C$ și $n$ sunt constante de material.

Pentru încercările în aer s-au determinat unele relații care descriu cu suficientă exactitate diagrama cinetică a ruperii prin oboseală. În mediu coroziv există anumite dificultăți legate de aspectele electrochimice ale procesului.

Procesele care decurg în vârful fisurii depind de starea suprafeței distruse, participând la formarea zonelor noi de predistrugere din fața vârfului acesteia (fig. 8). Acțiunea aceasta se poate manifesta cu viteze diferite. Viteza de creștere a fisurii poate fi influențată nu numai de coeficientul de intensitate a tensiunii $K$, ci și de alți parametrii $A_1(t)$, $A_2(t)$,...$A_n(t)$, ce descriu procesele fizico-chimice care au loc în timpul $t$ în vârful fisurii $B_1(S)$, $B_2(S)$,...$B_m(S)$, care caracterizează morfologia distrugerilor pe suprafața $S$, adică:

$$da/dN = f[C_1;\ K;\ A_1(\tau),...,A_n(\tau);\ B_1(S),...,B_m(S)] \tag{6}$$

unde $C_1$ este o constantă de material.

În cazul încercărilor de oboseală în mediu coroziv, drept parametri ai ecuației (6) pot fi luați $p$H-ul soluției și potențialul de electrod $\varphi$, care pot descrie integral morfologia suprafeței fisurii și starea electrochimică din vârful acesteia [11]:

$$da/dN = f[C_1;\ K;\ p\mathrm{H};\ \varphi] \tag{7}$$

O serie de încercări au arătat că mediul coroziv nu numai că mărește viteza de creștere a fisurii de oboseală, dar schimbă și caracterul diagramei cinetice de rezistență în mediu coroziv. Mediul coroziv de obicei modifică caracterul ruperii, ducând de la ruperi tenace către ruperi fragile.

**Posibilități de prognozare de distrugere prin oboseală în mediu coroziv**

Oboseala în medii corozive ridică probleme deosebite în industria chimică, în energetica nucleară etc. în ceea ce privește siguranța în funcționare, durata de exploatare, posibilitățile de reparații și de înlocuire a subansamblelor.

Prognozarea distrugerii prin oboseala în mediu coroziv necesită: stabilirea unor metode de înaltă definiție privind cuantificarea evoluției distrugerii, în general, sau a fisurii de oboseală, în special, folosirea unor senzori care să determine cu suficientă precizie parametrii de funcționare (potențial de electrod, pH, temperatură etc.), elaborarea unor algoritmi adecvați care să permită prognozarea distrugerii [12].

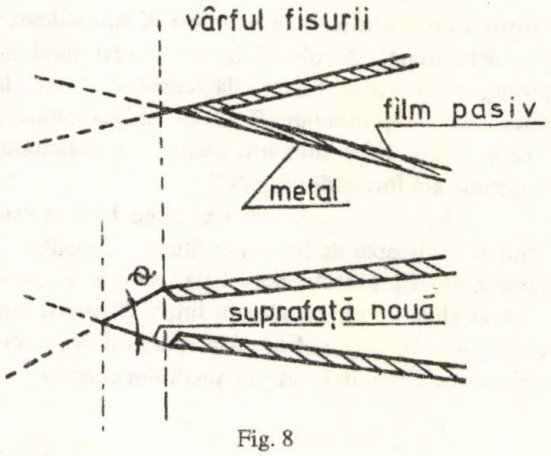



Fig. 8

Prognozarea se poate face fie pe calea determinării creșterii lungimii fisurii și compararea acestei valori cu o valoare limită admisă, fie pe calea determinării evoluției unor parametri care se modifică în timpul dezvoltării fisurii cum ar fi potențialul de electrod [13, 14], curentul anodic, $p$H soluției, cantitatea de hidrogen dizolvat etc. În general, curentul anodic și potențialul de electrod depind de mecanismul formării noilor suprafețe, de formarea și ruperea peliculelor de oxizi pasive sub acțiunea sarcinii ciclice (fig. 8) [15], de procesul dizolvării anodice din vârful fisurii.

Intensitatea curentului anodic este proporțională cu mărimea coeficientului de intensitate a tensiunii $\Delta K$ și cu aria de sub curba curent-timp care, la rândul ei, este proporțională cu mărimea dizolvării anodice.

Astfel, autorii lucrării [16] arată că intensitatea curentului anodic are valoarea:

$$i = C\Delta K^2 \left(\frac{t}{t_1}\right)^2 \tag{8}$$

unde: $C$ este constantă de proporționalitate; $t$ - timpul; iar $t_1$ este durata de solicitare.

Aceștia arată că viteza de dezvoltare a fisurii în mediu coroziv (soluție 3% NaCl) se poate determina prin superpoziția vitezei de dezvoltare a vârfului fisurii în aer și a vitezei de dizolvare anodică:

$$\left(\frac{da}{dN}\right) = \beta \int_0^{t_1} i\,dt + \left(\frac{da}{dN}\right)_{aer} = C\Delta K^2 \beta \int \left(\frac{t}{t_1}\right)^2 dt + \left(\frac{da}{dN}\right)_{aer} \tag{9}$$

unde: $(da/dN)_{aer}$ este viteza de creștere a fisurii în aer; iar $\beta$ este un factor a cărui valoare depinde de $\Delta K$ ($0<\beta<1$).

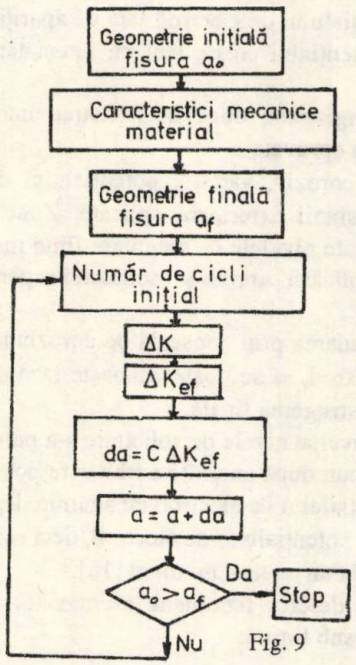


Fig. 9

Când mecanismul de creștere a fisurii este controlat de factorul mecanic $\beta \rightarrow 0$, iar când creșterea fisurii este controlată de factorul de mediu $\beta \rightarrow 1$.

În general, totuși viteza de evoluție a fisurii în mediu coroziv se determină cu aceeași relație de tip Paris (5), în care coeficienții $C$ și $n$ sunt determinați experimental pentru mediul agresiv în care este solicitată piesa.

După cât se vede, un rol important în evoluția distrugerii îl are coeficientul de intensitate al tensiunilor $\Delta K$ care se poate calcula cu relația (4). Valoarea $\Delta K$ calculată cu ajutorul acestei relații trebuie corectată ținând cont de: existența unor fisuri care, odată inițiate, nu se mai dezvoltă, mediul de lucru, influența solicitării anterioare, efectul de crestătură, influența solicitării statice. Acești factori vor influența valoarea $\Delta K$ obținându-se un coeficient de intensitate al tensiunilor $\Delta K_{ef}$, care va fi folosit în relația lui Paris.

Dacă modelul teoretic este bine ales se poate determina creșterea lungimii fisurii "da" pe ciclu de solicitare cu relația:

$$da = dN.\ C(\Delta K_{ef})^n \tag{10}$$

unde $dN = 1$ ciclu/ciclu.

Valoarea calculată a mărimii creșterii fisurii pe ciclu de solicitare se va adăuga la valoarea curentă a dimensiunii fisurii, procesul repetându-se până se atinge lungimea considerată critică (fig. 9) [17, 18].

**Modelul propus**

În lucrarea de față se propune o metodă de prognozare a distrugerii prin oboseală de coroziune folosind determinarea evoluției potențialului de electrod.

Determinările experimentale ale potențialului de electrod s-au făcut pe epruvete din oțel OL 52 solicitate la oboseală de încovoiere rotativă într-o soluție de apă cu 3% NaCl. În urma determinărilor experimentale s-au trasat curbele potențiale de electrod-timp la patru nivele de tensiune (fig. 10).

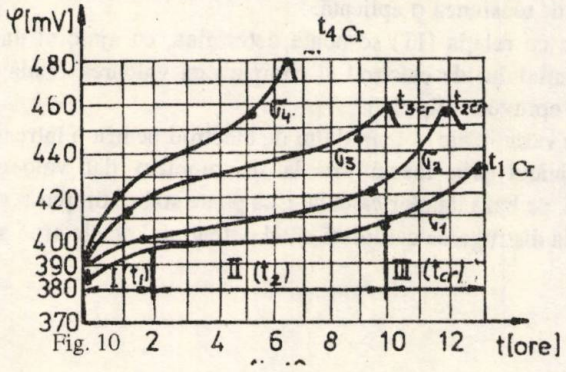


Fig. 10

Analiza variației potențialului de electrod. arată că în parcurgerea procesului de degradare prin oboseală în mediu coroziv există o serie de perioade distincte.

Astfel, momentul încărcării se caracterizează printr-un salt de potențial de electrod în domeniul negativ, salt cu atât mai mare cu cât este mai mare tensiunea aplicată și cu cât este mai mică rezistența materialului de încercat (zona I).

În continuare, intensitatea deplasării potențialului de electrod în domeniul mai negativ scade, valoarea acestuia crecândă lent în timp (zona II). Timpul în cursul căruia potențialul de electrod are o creștere lentă se mărește odată cu scăderea sarcinii și creșterea rezistenței materialului. Odată cu mărirea numărului de cicli de încărcare, din nou se observă o deplasare a potențialului în domeniile mai negative în perioada premergătoare ruperii obsrvându-se un salt puternic (zona III). Se observă că forma curbei este asemănătoare la toate nivelele de tensiune aplicate.

Este cunoscut faptul că tensiunile mecanice aplicate transmit acestora o energie suplimentară, care duce la scăderea stabilității termodinamicii și distruge continuitatea peliculelor pasive. Creșterea locală a energiei interne duce la acumularea dislocațiilor care provoacă saltul inițial al potențialului de electrod (zona I). Mărimea acestui salt depinde, de asemenea, de ca[illegible] peliculelor pasive, de grosimea și calitatea acestora. Pasivizarea noilor suprafețe în urma adsorbției elementelor chimice active decurge apoi cu o intensitate constantă, ceea ce face ca potențialul de electrod să crească lent (zona II). În prima porțiune a acestei zone, se produc fenomene de acumulare a dislocațiilor, de apariție a intruziunilor și extruziunilor (noi suprafețe), care dau naștere la primele fisuri de oboseală. Pereții fisurilor având un potențial negativ mai ridicat decât vârful acestora fac ca potențialul de electrod să crească.

Mărimea adâncimii fisurilor și acumularea unor produși de coroziune în interiorul acestora face ca fisurile să nu se poată închide, ducând la micșorarea sensibilității potențialului de electrod față de apariția unor suprafețe noi. Astfel, pe cea mai mare parte a acestei zone potențialul crește lent cu intensitate constantă, peliculele pasive de pe pereții fisurilor nedistrugându-se.

Dezvoltarea fisurilor și acumularea acestora într-o fisură magistrală, duce la formarea unor suprafețe mari, chimic active, potențialul crescând brusc până la ruperea epruvetei.

Considerând constante o serie de caracteristici ale mediului coroziv, variația potențialului de electrod depinde de durata de solicitare precum și de valoarea tensiunii exterioare aplicate. Zonele caracteristice de pe curba variației de potențial decurg identic pentru toate nivelele de solicitare fiind mai restrânse sau mai extinse, iar diferențele de potențial dintre momentul aplicării sarcinii și momentul ruperii fiind mai mici sau mai mari, în funcție de nivelul sarcinii aplicate.

Strânsa legătură dintre variația potențialului de electrod și degradarea prin oboseală de coroziune, permite ca la un moment dat, cunoscând valoarea potențialului de electrod, să se poată cunoaște faza de degradare în care se află materialul, precum și durata de timp până la distrugerea finală.

În urma unui număr de încercări experimentale pe epruvete la diverse nivele de solicitare s-a putut stabili că valorile timpilor de parcurgere a zonelor caracteristice se dispun după anumite curbe care pot fi descrise matematic. De asemenea, aproximând alura de variație a potențialului de electrod cu anumite legi de variație se poate elabora un model matematic care să descrie variația potențialului de electrod, deci care să dea indicații asupra gradului de deteriorare la care se află materialul la un anumit moment [18].

Pe baza cercetărilor și analizei unor modele matematice, ce descriu fenomene asemănătoare, ecuația, care descrie procesul cu probabilitatea $P = 50\%$, poate fi scrisă sub forma:

$$\varphi = \varphi_O + k_1 t^{\beta_1} + f_1 \left[ t^{\beta_1} + k_2 (t - t_1) - k_1 t^{\beta_1} \right] + f_2 \left[ k_3 (t - t_2)^{\beta_3} + k_2 (t_2 - t) \right] \qquad (11)$$

unde: $\varphi_o$ este valoarea inițială a potențialului de electrod; $k_1, \beta_1, k_2, k_3, \beta_3$ - coeficienți determinați experimental prin interpolare Lagrange ca funcții pătratice de tensiunea exterioară aplicată $\sigma$; iar $f_1$ $f_2$ sunt două funcții care iau următoarele valori: $f_1=0$ dacă $t<t_1$ și $f_1=1$; dacă $t>t_1$; $f_2=0$ dacă $t<t_2$; $f_2=1$ dacă $t>t_2$; $t_1, t_2$ sunt valorile timpilor la care potențialul de electrod prezintă variații distincte. Prin interpolare Lagrange acești timpi au fost determinați ca funcții de tensiunea $\sigma$ aplicată.

În gama de valori ale tensiunilor exterioare cu relația (11) se poate determina, cu ajutorul unui program pe calculator valoarea instantanee a potențialului de electrod și compara cu valoarea finală la timpul $t=t_{cr}$, când mărimea fisurii provoacă ruperea epruvetei (fig. 11).

Având astfel calculate și descrise curbele de variație ale potențialului de electrod pentru o întreagă gamă de valori ale tensiunilor aplicate determinând prin măsurători la un moment dat valoarea potențialului de electrod la o sarcină exterioară dată, pe baza datelor calculate, se poate stabili timpul scurs până la momentul respectiv și durata de timp până la distrugerea completă când potențialul de electrod are valoare maximă.

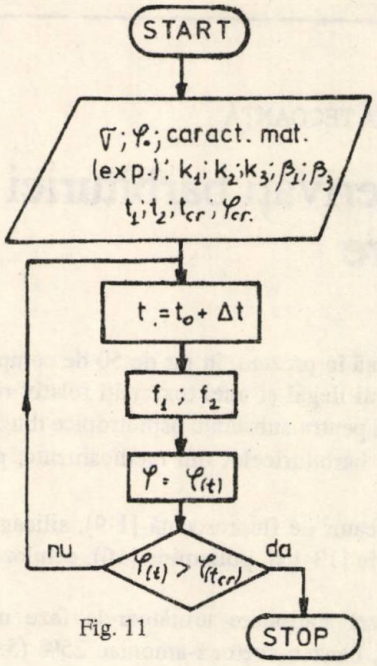



Fig. 11

## Concluzii

Procesul de oboseală în mediu coroziv poate fi privit ca un sistem deschis, între mărimile de intrare și cele de ieșire stabilindu-se legături funcționale.

În timpul distrugerii prin oboseală în mediu coroziv în straturile superficiale supuse procesului au loc modificări fizice și chimice care pot fi puse în evidență prin analiza curentului anodic, *p*H, potențialului de electrod etc. Aceste mărimi depind de starea de degradare a materialului exprimată, în principal, prin mărimea fisurii.

Determinarea evoluției parametrilor sus amintiți pot permite elaborarea unor modele matematice de predicție a distrugerii prin oboseală în mediu coroziv.

## Bibliografie


1. POHMURSKI, V.I., Korrozionnaia ustalosti metallov, Moscova, Metallurgia, 1985, p. 11
2. DIX, E.H., Trans AIME, **137**, 1940
3. HOAR, T.P. și HINES, G., J. Journal Iron and Steel Inst., **82**, 1956
4. STOCLY, R.W., The Theory of Corrosion Cracking in Alloyss, Brussel, Ed. Scully, 1971
5. KOBZARUK, A.V. și KARPENKO, G.V., Fizico-himicheskaia mehanica materialov, nr. 1, 1976
6. TOMASCHOV, N.D., Teoria korozii i zaschita metallov, Moscova, Iz. AN SSSR, 1959
7. HERBERT, H., Corrosion fatigue, 1972, NACE-2, p. 270
8. KARPENKO, V.I., Prochnosti stali v korrozionoi srede, Moscova Maschgiz, 1963
9. PARIS, P.G., GOMEZ, R.E. și ANDERSON, W.E., A Rational Analytic Theory of Fatique. "The Trend in Engineering, **13**, nr. 1961, p. 9
10. *** STAS 9760-74 Încercările metalelor. Determinarea tenacității la rupere după metoda KIC
11. SMITH, J.A., PETERSON M.H. și BROWN, P., Corrosion, nr. 12, 1970
12. ANDERSON, P.L. și FORD, F.P., Materials Science and Engineering, A, **103**, 1988, p. 167
13. GABETTA, G. și BUZZANACA, G., Measurement of Corrosion Potential Inside and Outside Growing Crack during Environmental Fatigue tests. 2-nd IAEA Specialists Mtg. on Subcritical Crack Growth, Sendai, Japan, NRC, MUREG CP0067, **2**, 1985, p. 201
14. GLIMAN, J.D., Aplication of a Model for Producting Corrosion Fatigue Crack Growth in Reactor Pressure Vessels in LWR Environments. Predictive Capabilityes Environmentally Assisted Cracking, Jour of ASME, 1985, p. 1
15. SHIMAJA, M., HIGO, Y. și NUNAMURA, S., ISIJ International, **31**, nr. 8, 1991, p. 870
16. DONG, N.L., SUNG, K.L., Scripta Metallurgica at Materialia, 28, 1993, p. 411
17. SHUTER, D.M., A Prediction Methodology for Fatigue Crack Propagation. Proc. the First International Offshore Polar Engineering Conference Edinburg U.K. 11-16 aug. 1991, p. 412
18. SHUTER, D.M. și AUSTEN I.M., Polarisations Experiments with Constant ΔK for the Examination of Competing Environmental Mechanism in Corrosion Fatigue. Environment Assisted Fatigue, Edited by P. Scott, 1990, Mechanical Engineering Publications, Londra, p. 173
19. PALAGHIAN, L., Simularea pe calculator a procesului de oboseală în medii corozive. Simpozion PRASIC '82, Brașov, 1982, p. 5


Intrat în redacție: 21 III 1996

# Scurte comunicări

CONSTANTIN MĂRUȚOIU, MIHAIL BĂDESCU, AUREL POP, ANA TECOANȚĂ

# Separarea și identificarea unor derivați barbiturici prin cromatografia pe strat subțire

Dintre cei peste 3000 de derivați barbiturici sintetizați până în prezent, în jur de 50 de compuși au utilizare clinică, iar 12 dintre aceștia, datorită abuzului, traficului ilegal și unei toxicități relativ ridicate sunt supuși controlului internațional conform deciziei Convenției pentru substanțe psihotropice din 1971.

Una dintre metodele rapide de separare și identificare a barbituricelor din medicamente, pulberi suspecte sau lichide biologice este cromatografia pe strat subțire.

Ca faze staționare s-au utilizat silicagelul cu și fără indicator de fluorescență [1-9], silicagelul G [10-12], silicagelul impregnat cu halogenuri de tetraalchil amoniu [13-15], poliamida [16], celuloza [17], silicagelul chimic legat RP-18 [18].

Pentru eluare au fost testate în funcție de natura fazei staționare următoarele faze mobile: cloroform-acetonă (9:1), etanol-metanol-amoniac 25% (17:2:2), benzen-acetonă-amoniac 25% (5:5:0,2), cloroform-alcool izopropilic-amoniac 25% (5:5:1), cloroform-benzen (1:1), benzen-metanol-amoniac 25% (10:10:0,5), cloroform-alcool butilic-acid acetic (7:4:0,35), eter izopropilic-cloroform-benzen (2:2:1 v/v), cloroform-alcool *n*-butilic-amoniac (7:4:0,35), acetat de etil-metanol-apă-amoniac 25% (85:10:3:1), piridină-*n*-hexan (1:3), benzen-dietilamină (4:1), metanol-apă (1:9) [3-18].

În literatura de specialitate, pentru vizualizarea derivaților barbiturici separați sunt semnalate următoarele combinații de reactivi: Fast Blue Salt B 1% în alcool etilic-hidroxid de sodiu 0,1N [19], difenil carbazonă 0,5%-clorură mercurică 0,5% [20], fluoresceină 0,5% în alcool etilic [2], diclorfluoresceină 0,1% în alcool etilic [18], azotat de cobalt 1% - piperidină 10% în alcool metilic [21], clorură mercurică 1% în etanol-ditizonă 0,1% în etanol [18], azotat de cobalt 1% acetonă-dietilamină 1% în alcool metilic sau vapori de amoniac [1], dietilamină 10% în alcool metilic-soluție metanolică de sulfat de cupru [4], acetat de cobalt 0,1% în alcool metilic-izopropilamină 20% în alcool metilic [22], piridină 1,5% în alcool metilic-sulfat de cupru 0,2% în alcool metilic [1, 23].

La utilizarea plăcilor cu indicator de fluorescență, după developare compușii barbiturici au fost evidențiați în lumină UV, $\lambda$=254 nm [24].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele obținute la separarea și identificarea unui amestec format din șase compuși barbiturici pe silicagel de înaltă eficiență.

**Partea experimentală**

S-au preparat soluții etalon cu concentrații de 0,1% în substanță pură din compușii barbiturici prezentanți în tabelul 1.

Acidul barbituric și barbitalul de sodiu s-au solvit în metanol, iar restul în cloroform. În paralel, din soluțiile apoase ale preparatelor farmaceutice Veronal, Fenobarbital, Gardenal, Ciclobarbital, Amital, Octonox, după o acidulare cu acid sulfuric 10% la pH=3, s-au extras selectiv derivații barbiturici cu două porții de 50 ml acetat de etil. S-a luat o cantitate calculată de produs farmaceutic, conform conținutului indicat de producător.

Extrasul organic s-a adus la sec și reziduul s-a reluat cu o cantitate de cloroform necesară obținerii unei concentrații calculate de 0,1%.

S-au utilizat plăci cromatografice trase pe suport de polietilentereftalat cu silicagel R de înaltă eficiență (5-15 μm) cu și fără indicator de fluorescență UV, de format 200x200 mm (Institutul de Chimie "Raluca Ripan" din Cluj-Napoca).

Dr. ing. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, chim. MIHAIL BĂDESCU, chim. ANA TECOANȚĂ, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca. Ing. AUREL POP, Ministerul Apărării Naționale

**Tabelul 1**
COMPUȘI BARBITURICI STUDIAȚI

| Nr. crt. | Compus | Denumirea chimică | Formula brută | Masa moleculară | Producător |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Acid barbituric<br>- S.p. | acid barbituric | $C_4H_4N_2O_3$ | 128,09 | Merck |
| 2 | Barbital<br>- S.p.<br>- P.F. - Veronal | acid 5,5-dietilbarbituric | $C_8H_{12}N_2O_3$ | 184,2 | Merck<br>Loba |
| 3 | Barbital de sodiu<br>- S.p.<br>- Sanobamat | sarea de sodiu a acidului 5,5-dietilbarbituric | $C_8H_{11}N_2O_3Na$ | 206,18 | Merck<br>Loba<br>Senico |
| 4 | Fenobarbital<br>- S.p.<br>- P.F.- Fenobarbital<br>- Gardenal | acid 5,5-fenil-etilbarbituric | $C_{12}H_{12}N_2O_3$ | 232 | I. Med. Buc.<br>Rhone-Poulenc |
| 5 | Ciclobarbital<br>- S.p.<br>- P.F.-Ciclobarbital | sarea de calciu a acidului 5-etil-5(1-ciclo-hexenil) barbituric | $C_{24}H_{30}N_4O_6Ca$ | 510,6 | I. Med. Terapia Cluj<br>Merck |
| 6 | Amobarbital<br>- S.p.<br>- P.F.-Amital<br>- Octonox | acid 5-izopentil-5-etilbarbituric | $C_{11}H_{18}N_2O$ | 226 | I. Med. Buc.<br>Pharmethic |

S.p. =substanță chimic pură; P.F. = produs farmaceutic

Etaloanele și extractele farmaceutice ale derivaților barbiturici au fost aplicate pe plăci cu ajutorul unor micropipete calibrate în volume de 2 µl.

Developarea plăcilor s-a efectuat într-o cameră cromatografică de tip N nesaturată, ascendent, pe o distanță de 100 mm.

Ca faze mobile s-au testat următoarele amestecuri:

* benzen-acetonă (80:20 *v/v*) ($E_1$);
* benzen-dietilamină (80:20 *v/v*) ($E_2$);
* benzen-acetat de etil-metanol-dietilamină (70:20:10:20 *v/v*) ($E_3$).

Pentru vizualizarea derivaților barbiturici s-a apelat la trei variante: pulverizarea cu o soluție metanolică 5% de azotat de cobalt urmată de expunerea plăcilor la vapori de amoniac; a doua variantă constă într-o primă pulverizare cu o soluție etanolică 0,1% de difenilcarbazonă urmată de o a doua pulverizare cu un amestec (1:1 *v/v*) proaspăt preparat dintr-o soluție metanolică de 10% dietilamină și o soluție metanolică saturată de sulfat de cupru, iar în cazul utilizării plăcilor cromatografice cu indicator de fluorescență, derivații barbiturici s-au evidențiat prin expunerea acestora la o lampă UV Camag la 254 nm.

**Rezultate și discuții**

Datele experimentale obținute la separarea și identificarea celor șase derivați barbiturici sunt prezentate în tabelul 2.

Cele mai bune separări s-au obținut utilizând sistemele de eluare ($E_2$) și ($E_3$), cu spoturi bine evidențiate, circulare, cu diametrul de 4-6 mm.

Culorile obținute prin pulverizarea plăcilor cu azotat de cobalt sunt prezentate în tabelul 2, iar în cazul celei de-a doua variante utilizate, derivații barbiturici s-au evidențiat ca spoturi albe pe fond violet intens.

**Tabelul 2**

VALORILE $R_f$x100 ALE DERIVAȚILOR BARBITURICI SEPARAȚI PE PLĂCILE DE SILICAGEL R DE ÎNALTĂ EFICIENȚĂ

| Nr. crt. | Compus | Valorile $R_f$ x 100 | | | | | | Culori obținute cu sistemul de vizualizare $Co(NO_3)_2$–$NH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $E_1$ | | $E_2$ | | $E_3$ | | |
| | | $E_t$ | $E_x$ | $E_t$ | $E_x$ | $E_t$ | $E_x$ | |
| 1 | acid barbituric | 0 | - | 0 | - | 0 | - | maron |
| 2 | barbital | 50 | 50 | 34 | 34 | 40 | 41 | maron |
| 3 | barbital de sodiu | 49 | 49 | 35 | 35 | 40 | 41 | verde-albăstrui |
| 4 | fenobarbital | 54 | 53 | 24 | 25 | 33 | 33 | violet |
| 5 | ciclobarbital | 63 | 64 | 43 | 43 | 53 | 54 | violet |
| 6 | amobarbital | 70 | 70 | 57 | 58 | 67 | 68 | mov |

$E_1$= benzen-acetonă (80:20 v/v); $E_2$ = benzen-dietilamină (80:20 v/v);
$E_3$ = benzen-acetat de etil-metanol-dietilamină (70:20:10:20 v/v);
$E_t$ = etalon substanță pură; $E_x$ = extract produs farmaceutic.

Sensibilitatea reacției de culoare este în primul caz de 1 µg/spot; pentru a doua variantă de vizualizare limita de detecție este de 0,2 µg/spot, iar la detecția în lumină UV (254 nm) derivații barbiturici pot fi detectați până la limita de 0,5 µg/spot, ca spoturi întunecate pe fond verde luminos.

Prin expunerea timp de 3 min a plăcilor în vapori de amoniac se mărește sensibilitatea metodei până la 0,1 µg/spot. Datorită structurii puternic polare, acidul barbituric rămâne fixat la start, indiferent de faza mobilă utilizată, iar ceilalți compuși barbiturici sunt distribuiți într-un interval de aproximativ 21 mm pentru ($E_1$) și 33 mm pentru ($E_2$) și ($E_3$).

## Concluzii

Metoda elaborată utilizează ca fază staționară silicagelul R de înaltă eficiență (5-15 µm), iar ca faze mobile sistemele: benzen-dietilamină (80:20 v/v) și benzen-acetat de etil-metanol-dietilamină (70:20:10:20 v/v) permite separarea și identificarea rapidă a unor derivați barbiturici cu aplicare practică în controlul medicamentelor, toxicologie, criminalistică și diagnostic medical de urgență. Soluțiile de vizualizare utilizate permit o limită de detecție de 0,1-1 µg/spot și o bună identificare, datorită culorilor specifice.

## Bibliografie


1. COTRAU, M. și PROCA, M., Toxicologia analitică, Ed. Medicală, București, 1978, p. 255
2. CLARKE, E.G.C., Isolation and Identification of Drugs, The Pharmaceutical, Environmental Press, Londra, 1965
3. CHSULIS, N.J., J. Pharm. Sci., **62**, nr. 1, 1972, p. 112
4. KIRCHNER, J.G., Thin Layer Chromatography, second edition, New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1978, p. 736
5. HADADY, K.K., J. Planar Chromatogr., **8**, 1995, p. 47
6. HADADY, K.K. și LEVAR, A., Chromatographia, **37**, 1993, p. 482
7. CLARKE, E.G.C., Isolation and Identification of Drugs, second edition, The Pharmaceutical Press, Londra, 1986, p. 336
8. LEMING, L., Camag Bibliography Service, **54**, 1984, p. 21
9. SATINDER, A., Ultratrace Analisis of Pharmaceuticals and Other Compounds of Interest, seria Chemical Analysis, **855**, 1986, p. 7
10. BOGDAN, I., RENTOM, R. și SMITH, H., Journal of the Forensic Science Society, **4**, 1964, p. 147

11. SHALI, M. şi CESCH, M., J. Chromatogr., **14**, 1964, p. 526
12. EKIERT, L., GRODINSKAZ-ZACHWIEJA, Z. şi BOJARSKI, J., J. Chem. Anal., Varşovia, **24**, 1979, p. 1046
13. HADADY, K.K. şi KATONA, K.B., J. Planar Chromatogr., **2**, 1989, p. 133
14. HADADY, K.K. şi SZILAGYI, I., J. Planar Chromatogr., **4**, 1991, p. 194, 456
15. HADADY, K.K., J. Chromatogr., **589**, 1992, p. 301
16. FENIMORE, D.C. şi DAVIS, C.A., J. High. Resol. Chromatogr., **1**, 1978, p. 105
17. CURRY, A.C. şi FOX, R.M., Analyst, **93**, 1968, p. 834
18. CSERHATI, T., BORDAS, B., EKIERT, L. şi BOJARSKI, J., J. Chromatogr. **287**, 1984, p. 385
19. HARTLEI, R., J. Chromatogr., 54, 1971, p. 335
20. OWEN, P. şi PENDEBURI, A., J. Chromatogr., **61**, 1975, p. 203
21. GRECU, I. şi CUREA, E., Identificarea substanţelor medicamentoase, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1980, p. 91
22. Rapid Testing Methods of Drugs of Abuse, A manual for used by national narcotics laboratories, ST/NAR/13, United Nations, New-York,1988
23. HUANG, J.T. şi WANG, K.T., J. Chromatogr., **31**, 1967, p. 587
24. CRISTENSEN, H., STEENTOFT, A. şi WORM, K., Journal of the Forensinc Science Society, **25**, 1985, p. 191

Intrat în redacţie: 8 V 1996

NOU!

**S.C. ORLI ANALITICAL S.A.**

***PRIMA FIRMĂ DIN ROMÂNIA CU CAPITAL PRIVAT PENTRU ANALIZE FIZICO - CHIMICE, ACREDITATĂ DE UN ORGANSM INTERNAŢIONAL RECUNOSCUT: "BUREAU VERITAS"***
***EXECUTĂ CU ÎNALT PROFESIONALISM, CU TEHNICĂ MODERNĂ ŞI MAXIMĂ PROMPTITUDINE:***

**ANALIZE CHIMICE ANORGANICE ÎN DOMENIUL:**
- **INDUSTRIAL**
- **ALIMENTAR**
- **BIOLOGIC**
- **MEDIU**

**➢ Vă puteţi adresa în str. LOGOFĂT LUCA STROICI nr.2, sector 2, Bucureşti**
**Tel/Fax: 211 92 55**

# Scurte comunicări

AUREL BÂLDEA, MIHAIL ABRUDEAN, SIMION DRONCA, DAMIAN AXENTE

# Sinteza de uree dublu marcată cu azot-15

Ureea marcată izotopic cu $^{15}N$ este un compus util studiilor agrochimice privind asimilarea azotului din îngrăşăminte chimice, studiilor biologice, precum şi ca substanţă de plecare pentru sinteza unor compuşi de importanţă biologică.

Dacă pentru studii agrochimice sunt suficiente concentraţii de până la 10% atomi $^{15}N$, pentru care se poate utiliza sinteza Wöhler din cianat de amoniu când se marchează un singur atom de azot, pentru studii biologice sau structurale sunt necesare concentraţii izotopice mari şi marcarea ambilor atomi de azot. Uneori este benefică marcarea şi a atomului de carbon cu $^{13}C$ pentru studii care recurg la R.M.N.

În scopul obţinerii de uree dublu marcată la concentraţii de 99% atomi $^{15}N$ s-a recurs la sinteza propusă de Applegath şi Franz [1] prin reacţia oxidului de carbon cu sulf elementar, hidrogen sulfurat şi amoniac într-o autoclavă de presiune medie în locul celei din difenolcarbonat şi amoniac [2].

$$CO + S + 2\ ^{15}NH_3 \rightarrow H_2{}^{15}NCO^{15}NH_2 + H_2S \qquad (1)$$

reacţia (1) fiind posibilă datorită apariţiei COS ca intermediar:

$$CO + S \rightarrow COS \xrightarrow{2^{15}NH_3} H_2{}^{15}NHCOS^{15}NH_4 \rightarrow H^{15}NCO + {}^{15}NH_4HS$$

$$H^{15}NCO + {}^{15}NH_3 \rightarrow H_2{}^{15}N - CO - {}^{15}NH_2$$

$$^{15}NH_4HS \rightarrow H_2S + {}^{15}NH_3$$

Iovi şi colaboratorii [3-5] arată că adaosul de hidrogen sulfurat în momentul iniţial nu este necesar decât în procese continue în coloane pentru creşterea solubilităţii sulfului [3]. Ca solvent cel mai bun s-a dovedit metanolul [1,3] ce permite concentraţii mari de produs şi o separare uşoară a produşilor de reacţie.

**Partea experimentală**

Amoniacul marcat necesar sintezei de uree s-a obţinut fie prin reducerea cu aliaj Dewarda a acidului azotic marcat în mediu alcalin, fie prin reducerea oxidului de azot în exces de hidrogen pe mangan metalic [7]. Amoniacul după uscare pe hidroxid de sodiu şi var sodat se prinde într-o trapă (butelie de 1 l cu doi robineţi) de oţel inoxidabil prin răcire cu azot lichid. Hidrogenul, care mai conţine urme de amoniac, s-a spălat cu o soluţie de acid sulfuric 10% într-un vas barbotor pentru reţinerea cantitativă a amoniacului necondensat. Sulfatul de amoniu se poate utiliza ca atare sau se tratează cu alcalii pentru a obţine amoniac.

Pentru sinteza de uree s-au utilizat două autoclave din oţel inoxidabil de 275 $cm^3$ şi 1200 $cm^3$ pentru a obţine cantităţi de circa 10, respectiv 45 g uree într-o şarjă, în funcţie de cantitatea necesară.

Încărcarea autoclavei se face cu raportul $S:NH_3:CO$ de 1:1, 4 1, 35 cântărind iniţial sulful, apoi adăugând metanolul (37 respectiv 160 ml). Autoclava se închide, se răceşte la azot lichid pe standul din figura 1 şi se evacuează aerul. Se introduce amoniacul marcat (*3*) cu ajutorul vasului de dozare (*2*) cu volum cunoscut şi se condensează în autoclavă. Se încălzeşte vasul de reacţie la temperatura camerei şi se introduce oxid de carbon (*4*) până la presiune de 35 atm. Autoclava se încălzeşte la 110-120°C timp de 2 h, amestecarea realizându-se prin scuturare. Gazul rămas în autoclavă (oxid de carbon, hidrogen sulfurat, oxisulfură de carbon, amoniac) se barbotează într-o soluţie de 10% HCl pentru recuperarea amoniacului marcat cu $^{15}N$ nereacţionat, până la presiunea atmosferică. Se deschide autoclava şi se încălzeşte pe baie de apă pentru evaporarea metanolului. Ureea se dizolvă în apă caldă şi se filtrează pentru îndepărtarea sulfului nereacţionat. După evaporarea apei, ureea se recristalizează din alcool absolut. S-au obţinut randamente de 90-95% în conversia amoniacului cu uree. Astfel într-o experienţă, din 1,95 moli $H^{15}NO_3$ cu concentraţia izotopică de 99,2% $^{15}N$ s-au obţinut 49 g uree, randamentul global fiind de 81%.

Dr. chim. AUREL BÂLDEA, dr. ing. MIHAIL ABRUDEAN, chim. SIMION DRONCA, dr. chim. DAMIAN AXENTE, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj-Napoca

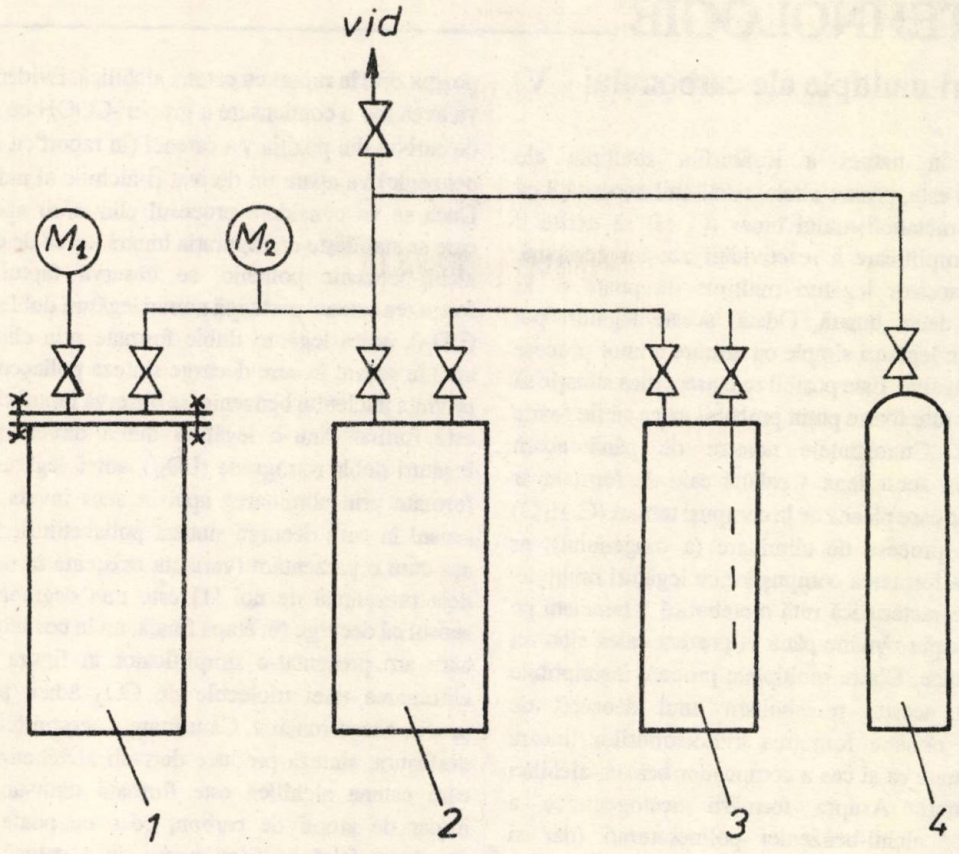



Fig. 1. Stand pentru încărcarea autoclavei
*1* - autoclavă; *2* - vas de dozare amoniac; *3* - butelie cu amoniac marcat; *4* - butelie cu oxid de carbon

Ureea obținută are un conținut de minim 99%, lucru demonstrat prin spectrul infraroșu și spectrul de masă.

Analiza izotopică se face prin convertirea de uree în azot elementar, oxidarea directă cu hipobromit de sodiu ducând la formarea de azot în care ambii atomi provin din aceeași moleculă de uree. Dacă se utilizează la o altă concentrație decât cea de preparare (se diluează cu uree de concentrație izotopică naturală) pentru analiză se recomandă transformarea inițială în amoniac și apoi oxidarea cu hipobromit la azot elementar.

**Bibliografie**

1. FRANZ, R.A. și APPLEGATH, F., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 3304
2. HERBER, R.H., Inorganic Isotopic Syntheses W.A. Benjamin Inc., New York, 1962
3. IOVI, A., TOROCHESHNIKOV, M.S., ZYNDKOVSKAYA, M.A. și KLEVKE, V.A., Khim. Prom., nr. 4, 1964, p. 244
4. IOVI, A., TOROCHESHNIKOV, M.S., ZYNDKOVSKAYA, M.A. și KLEVKE, V.A., Khim. Prom., nr. 8, 1964, p. 585
5. IOVI, A., TOROCHESHNIKOV, M.S., ZYNDKOVSKAYA, M.A. și KLEVKE, V.A., Khim. Prom., nr. 11, 1965, p. 820
6. BOLOGA, M. și RĂDOI, A., Rev. Chim. (București), **28**, nr. 3, 1977, p. 289
7. AXENTE, D., BÂLDEA, A., ABRUDEAN, M. și DOMȘA, F., Brevet RO nr. 64195, 1972

Intrat în redacție: 20.X.1995

# BIOTEHNOLOGIE

## Legături multiple ale carbonului - V

Existența în natură a legăturilor multiple ale carbonului este, printre altele, rezultatul necesității ca în cadrul metabolismului binar (C, H) să existe o anumită amplificare a reactivității acestor compuși. Originea acestor legături multiple nu poate fi, în principiu, decât binară. Odată, aceste legături pot proveni din legături simple ca urmare a unor procese dehidrogenative. Este posibil ca o asemenea situație să existe, dar este foarte puțin probabil ca ea să fie foarte răspândită. Cunoștințele noastre de până acum pledează în acest sens. Cealaltă cale de formare ar putea fi cea care pleacă de la compuși ternari (C, H, O) care, prin procese de eliminare (a oxigenului), ar conduce la formarea compușilor cu legături multiple. Cea mai caracteristică rută metabolică întemeiată pe acest principiu rămâne până în prezent calea sintezei acetogeninice. Dintre multiplele procese inscriptibile în cadrul acestui metabolism unul deosebit de interesant rămâne formarea hidrocarburilor lineare polinesaturate ca și cea a compușilor benzen-alchilici polinesaturați. Asupra formării acetogeninice a compușilor alchil-benzenici polinesaturați (dar și saturați) ar fi de făcut remarca de mecanism conform căreia pot exista, în principiu, două căi de sinteză pe care le-am denumi sinteza ternară (sau hidrosinteza) și sinteza binară (sau anhidrosinteza). În primul caz structura benzenică se închide și se desăvârșește prin eliminarea moleculelor de apă în cadrul unei succesiuni de proces deshidratative. În cel de-al doilea caz procesele deshidratative duc la compuși binari care vor realiza structurile benzenice prin procese de izomerizare așa cum se va putea vedea mai departe. Indiferent însă de tipul de sinteză practicat (hidrosinteza sau anhidrosinteza) există, în principiu, două posibilități pentru desfășurarea acesteia, în funcție de sensul în care se produce elongația catenei alchilice în raport cu nucleul benzenic. Aceste două tipuri de sinteză fac obiectul prezentării schematice din figura 1. Dacă sinteza decurge în sensul de la catenă spre nucleul benzenic atunci ea este centripetă (SCP), iar dacă ea decurge, din contră, dinspre nucleul benzenic spre catena alchilică ea este centrifugă (SCF). Pentru a putea realiza o comparație corectă între diferitele variante de sinteză a derivaților alchil-benzenici, în figura 1, prezentarea celor 4 variante pornește de la un metabolism comun și anume un compus heptaacetilic. Iată care sunt deci principalele tipuri de sinteză. A. Este o sinteză centripetă (SCP) cu avans. Înțelegem prin acest termen (cu avans) faptul că sinteza avansează și după închiderea ciclului benzenic. Gruparea care avansează este -COOH și se află în poziția *orto* în raport cu catena alchilică. Evident, dacă va avea loc o condensare a grupei -COOH cu atomul de carbon din poziția $\gamma$ a catenei (în raport cu nucleul benzenic) va apare un derivat $\beta$-alchilic al naftalinei. Dacă se va considera procesul eliminării apei, prin care se stabilește configurația binară aceea de compus alchil-benzenic polienic, se observă faptul că la formarea catenei participă numai legături duble directe ($LD_D$), adică legături duble formate prin eliminarea apei în sensul în care decurge sinteza poliacetilică. În privința nucleului benzenic, se observă faptul că acesta este format dintr-o legătură dublă directă și două legături duble retrograde ($LD_R$), adică legături duble formate prin eliminarea apei în sens invers față de sensul în care decurge sinteza poliacetilică. Sinteza, așa cum o prezentăm (varianta existentă în natură, și deja prezentată de noi [1] este una degradativă, în sensul că decurge (în etapa finală, nu în cea inițială așa cum am prezentat-o simplificator în figura 1) prin eliminarea unei molecule de $CO_2$ adică printr-un proces decarboxilativ. Ca urmare a acestui fel de a se desfășura, sinteza produce derivați alchibenzenici în care catena alchilică este formată dintr-un număr impar de atomi de carbon, ceea ce poate induce concluzia falsă că fiind vorba de o catenă impară aceasta nu ar proveni dintr-o sinteză poliacetilică (sau oricum nu dintr-una caracteristică). Datorită desfășurării sale în acest sens, SCP are un caracter de sinteză închisă, în sensul că elongația catenară decurgând către nucleu, structura acestuia odată realizată procesul nu mai poate continua. Acest fapt ar putea fi un caracter rudimentar având în vedere caracterul său limitativ prin care fiecare specie de compus fenil-alchilic trebuie să facă obiectul unui proces de sinteză separat. De altfel, o asemenea sinteză, pe care o denumim și sinteză licheno-coniferilică, este caracteristică fungilor, lichenilor și coniferelor (în special coniferul fosil Gingko biloba, ceea ce pledează încă și mai mult pentru caracterul său arhaic). B. Este o sinteză centifugă (SCF) însă, față de A, este o sinteză fără avans. Evident, în cazul în care catena laterală s-ar condensa cu nucleul benzenic rezultatul ar fi un compus $\alpha$-alchil naftalinic. Considerând procesele de eliminare a apei prin care se va stabili configurația binară (C,H) nucleul benzenic se formează din trei $LD_D$, în timp ce catena laterală (în forma sa polienică) se formează prin apariția a trei $LD_R$. Și această variantă de sinteză este una degradativă, conducând ca și sinteza A tot la catene cu număr impar de atomi de carbon. Dacă se va considera sensul elongației catenare, se va observa că această sinteză este deschisă, în sensul că odată realizată structura benzenică, sinteza catenei poate continua practic în

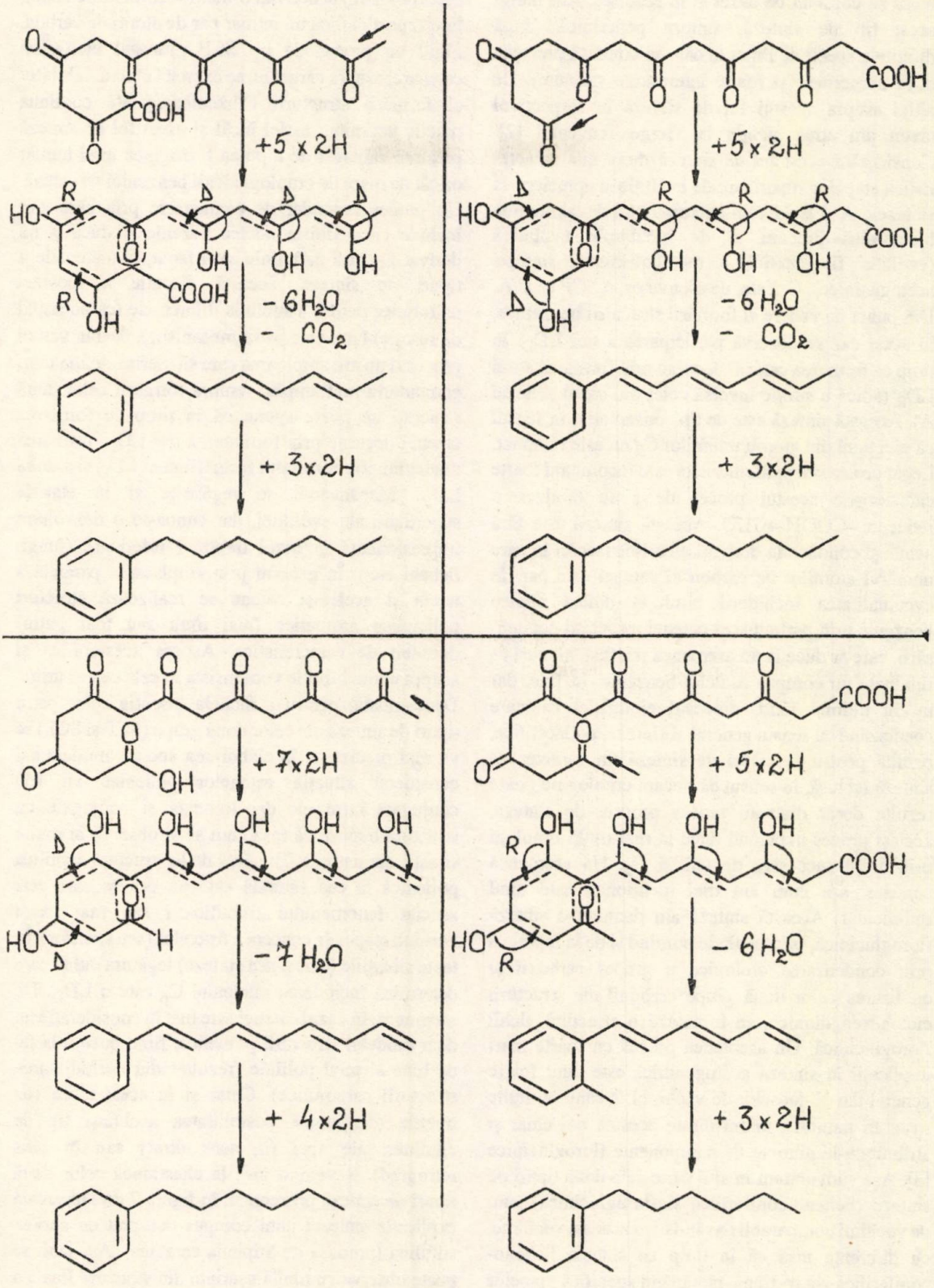



Fig. 1

mod nelimitat, astfel încât prin acest model sunt accesibili un număr oricât de mare de omologi. Acest lucru se constată de altfel și în realitate. Am numit acest tip de sinteză, sinteza peperinică (după diferitele specii de Piper la care se constată prezența ei în numeroase și foarte interesante variante). De altfel asupra acestui fel de sinteză în respectivul taxon am atras atenția la vremea cuvenită [2]. Considerăm acest fel de sinteză drept una caracteristică etapelor superioare de evoluție și apreciem că sintezele A și B sunt un exemplu bun de taxonomie biochimică precum și de biochimie evolutivă (evoluția filogenetică a metabolismului sintezei acetogeninice). C. Este, de asemenea, o SCP ca și A. Din punct de vedere al formării structurii benzenice, în acest caz se observă participarea a trei $LD_D$, în timp ce formarea catenei decurge prin formarea a trei $LD_R$ (adică o situție inversă celei din cazul sintezei A). Această sinteză este de tip conservativ, în sensul că nici unul din atomii unităților $C_2$ nu este eliminat. Legat de această particularitate este fenomenul foarte caracteristic acestui proces de a se produce o reducere -COOH→CHO. Această sinteză este fără avans și conduce la derivați alchil-benzenici în care numărul atomilor de carbon al catenei este par. În eventualitatea închiderii unui al doilea nucleu benzenic prin participarea catenei, procesul condensării, care ar duce la un asemenea rezultat, ar avea ca finalitate un compus α-alchil-benzenic. În fine, dar nu în ultimul rând, procesul elongației catenare coencizând cu sensul general al sintezei poliacetilice, rezultă pentru acest fel de sinteză un caracter de sinteză închisă, în sensul că fiecare omolog nu poate rezulta decât dintr-un proces propriu de sinteză, același proces neputând duce la mai mulți omologi prin adiții succesive de unități $C_2$. Un asemenea caracter, așa cum am mai menționat, este unul rudimentar. Această sinteză am denumit-o sinteză floroglucinică, printre altele pornind și de la faptul că prin condensarea crotonică a grupei carboxil și enolizarea celor două grupe carbonil ale structurii ciclohexen dionice, se formează o structură alchil floroglucinică. Un asemenea proces cu foarte mari implicații în sinteza acetogeninică este unul foarte general dar și deosebit de vechi, el ducând la multe structuri naturale, unora dintre acestea noi chiar și atribuindu-le numele de componente floroglucinice [3]. Așa cum arătam în altă parte cele două tipuri de sinteze (licheno-coniferilică și floroglucinică) sunt de vechimi comparabile având cam aceeași vechime, cu diferența însă că în timp ce sinteza licheno-coniferilică s-a restrâns, rămânând specifică etapelor primare ale evoluției vegetale, sinteza floroglucinică s-a extins, devenind o cale generală de sinteză a multor structuri. D. Este o SCF de tip degradativ, care, însă, datorită faptului că debutează cu avans (în timp ce sinteza A se încheie cu avans), duce (după decarboxilare) la derivați *o*-metil-alchilici care conțin în catena alchilică un număr par de atomi de carbon. Fiind un proces de tip SCF procesul elongației catenare, asupra căruia nu se exercită efectul inhibitiv al formării structurii benzenice, poate continua practic nelimitat, astfel încât și acest fel de sinteză prezintă calitatea de a putea fi originea unui număr oricât de mare de omologi alchil benzenici de catenă. Un proces secundar de condensare prin care s-ar închide un al doilea nucleu bezenic ar duce la un derivat β-alchil naftalinic. Am făcut, la toate cele 4 tipuri de sinteze, această discuție a ipotezei naftalinice pentru a sublinia diferențele (ca potențial de reacție) între cele patru mecanisme, deși în natură procesul nu are amploarea care să merite atenția unui comentariu mai amplu. Asupra formării celor două structuri se poate spune că în timp ce formarea catenei decurge prin formarea a trei $LD_D$, formarea nucleului este rezultatul formării unei $LD_D$ și a doua $LD_R$. Mecanismul se regăsește și în etapele superioare ale evoluției, dar cunoaște o dezvoltare impresionantă în cazul treptelor inferioare (fungi, licheni etc.). În general prin amplasarea paralelă a uneia și aceleiași catene se realizează structuri policiclice aromatice (mai mult sau mai puțin) deosebit de caracteristice. Asupra acestora ca și asupra unora hibride vom insista în cele ce vor urma. Deocamdată, pentru a încheia discuția celor patru tipuri de sinteză ale celor două grupe (SCP și SCF) se va mai preciza că în elaborarea acestor modele s-a considerat situația catenelor polienice cu LD conjugate între ele dar totodată și conjugate cu structura benzenică (așa cum se și observă în multe situații din natură). Trecerea de la structura alchilică polienică la cea saturată este un proces care este asociat fenomenului fructificării sau mai exact vorbind etapei de coacere a fructelor (sau sporilor). În toate situațiile (cele patru sinteze) legătura dublă care determină închiderea nucleului $C_6$ este o $LD_D$. De asemenea, în cazul catenei este luat în considerație nu doar modelul structurii polienice, fiind posibil la fel de bine și unul poliinic (rezultat din deshidratarea structurii carbonilice). Chiar și în acest ultim caz trebuie menționată posibilitatea aceluiași tip de eliminări ale apei (în sens direct sau în sens retrograd). Revenind însă la chestiunea celor două tipuri de sinteză prezentate, în figura 2 este încercată explicația sintezei unui compus deosebit de curios-stifulina (produsă de Stiphula ceratites). Așa cum se poate observa cu multă ușurință din structura finală a compusului acesta manifestă în nucleul benzenic final o structură salicilică foarte vizibilă dar nu unică în cadrul acestei molecule, căci dacă vom considera zona

12 CH3CO–S–CoA
H2O
12 CoA–SH
+ 3 x 2H
– 3 H2O
COOH
izomerizare
– 3 H2O
COOH
OH
HO

Fig. 2

din stânga săgeții arcuite amficefale vom observa că ne găsim în fața unei structuri kriptosalicilice (carbonilul carboxilic și oxidrilul fenolic fiind angajate în formarea structurii γ-piranice). Privind lucrurile în acest sens vom observa pentru cele două nuclee benzenice o structură salicilică identică și în privința celorlalți doi substituenți, ambele nuclee având în poziția *orto* un substituent ($-C_5H_{11}$ în primul caz și $-CH_2-$ în al doilea caz) iar în poziția para (tot față de gruparea -COOH salicilică) câte o grupare -OH fenolică. Aproape că se ridică problema logică a unei posibile continuări a sintezei cu angajarea structurii salicilice în sinteza unei noi structuri γ-piranice. De ce nu?, pentru moment greu de spus. Dacă un asemenea curs al sintezei ar fi posibil și dacă sinteza s-ar încheia în același fel (tot cu un nucleu HO-salicilic) am fi în fața unui compus homoflavonic în care ar exista două componente floroglucinice și una ligninică, ceea ce ar trebui să recunoaștem ar fi deosebit de interesant. Un asemenea compus ar fi deosebit de interesant prin proprietățile sale. Dar să nu uităm că nici proprietățile stifulinei nu ar putea fi lipsite de interes. Problema ar fi să le putem cunoaște mai în profunzime. Ceea ce rămâne cert în privința celor două zone structurale salicilice este faptul că acestea sunt de tipul cunoscut al compușilor lichenici deja prezentați [4]. Deși sinteza, așa cum este ea prezentată în figura 2, explică pe deplin structura compusului, acest fapt nu ne poate împiedica să nu observăm caracterul absolut excepțional pe care îl are structura acestui compus. Acest fapt se referă la observația că este vorba de un compus care este foarte, foarte apropiat de structura unei flavone. Ceea ce îl separă de aceasta este catena amilică și existența grupării metilenice. În privința acesteia din urmă se poate spune că ea de fapt reprezintă nu numai o opțiune sintetică (a biosistemului) contrară structurii flavonice, dar și o opțiune contrară formării unei structuri naftalinice, căci realizarea legăturii eterice care închide ciclul γ-piranic lasă gruparea $-CH_2-$ în afara posibilităților de a se condensa cu gruparea -OH fenolică a nucleului spre a forma o structură naftalinică α-aubstituită prin nucleul hidroxi-salicilic final (în această situație structura naftalinică ar fi 1,3,6-trihidroxi-4-(salicil)-8-amilică). Din punct de vedere al formării structurilor ciclice este de remarcat faptul că ambele nuclee benzenice apar prin formarea în prima etapă a unor structuri cetoenolice în sens direct, unica legătură cetoenolică formată în sens retrograd fiind la originea formării structurii γ-piranice. Însuși acest model de sinteză, dacă el va fi confirmat de vreo cercetare ulterioară, ar fi nu doar o dovadă a vechimii sintezei centripete licheno salicilice, dar și a marii frecvențe a procesului enolizării grupelor $-CH_2-CO$ în cadrul sintezei acetogeninice. Oricum am privi lucrurile, compusul (stifulina) își merită pe deplin statutul de fosilă biochimică pe care i-l atribuim, fiind singura structură alchil, metilen flavonică pe care o cunoaștem până în prezent (structurile metil flavonice cunoscute până în prezent sunt mai curând rezultatul unui proces de metilare secundară, ele nefiind în același timp și salicilice în privința componentei fenilice, deși se cunosc și structuri salicilice dar care nu sunt metilice în structura lor floroglucinică). Asupra modului de sinteză acetogeninică a compușilor aromatici și alchil aromatici este necesar să fie făcută precizarea că se cunosc suficiente substanțe cu structură alchil naftalinică și alchil antracenică și în a căror structură modelul sintezei acetogeninice poate fi recunoscut cu ușurință atât în repartiția grupelor fenolice -OH (sau metoxilice) cât și în repartiția în catenă a legăturilor duble, a grupelor alcoolice -OH sau a grupelor -CHO, C=O sau -COOH. Prezentarea în cadrul figurii 3 a unor asemenea compuși va fi de natură să ilustreze repartiția evolutivă a unui anumit fel de sinteză acetogeninică. Compușii prezentați în figura 3 sunt în ordinea prezentării lor, următorii: (I)-endocrocina (din Nephromopsis endocrocea; Aspergillus amestelodami, Claviceps purpurea); (II)-nalgiovensina (din Penicillium nalgiovensis); (III)-acidul solonoric (din Solonoria crocea); (IV)-avertirina (din Aspergillus versicolor); (V)-fusarubina (din Fusarium solani); (IV)-oxi-javanicina și (VII)-javanicina (ambele din Solanum solani și javanicum); (VIII)-purpurogenonă (din Penicillium purpuro-genum); (IX)-hidrat-purpurogenonă (din Penicillium purpurogenum); (X)-musizina (din lemnul de Mesopsis eminii) și (XI)-flaviolină (din Aspergillus citricus). Primul compus, așa cum se poate observa din săgeata de început a sintezei este un compus de SCP în care catena este deosebit de mică. De fapt este catena cea mai mică posibil, adică o grupare $-CH_3$. Sinteza este de tipul A (licheno-coniferilic), adică de tip salicilic. Așa cum se poate observa din schema din figura 3 sinteza decurge printr-o condensare de opt unități acetilice, urmată de trei condensări crotonice transversale, o enolizare, trei migrări prototrope transanulare (reprezentate în figura 3 prin trei săgeți torsionate, în formă de S) o oxidrilare (gruparea -OH din figură care se leagă de ciclul median printr-o unică săgeată) și în final oxidarea chinonizantă. Se mai poate observa, de asemenea, în figura 3, faptul că în formula 3 am introdus în reprezentarea moleculei compusului (I) o săgeată punctată care marchează sensul procesului acetogeninic. În ceea ce privește compusul (II) se poate observa că în această situație catena laterală este ceva mai mare ($C_3$), adică exact cu o unitate $C_2$ mai mult, în schimb gruparea -COOH a fost eliminată (motiv pentru care în figură a fost reprezentată în paranteză, iar legătura la ciclu a fost reprezentată

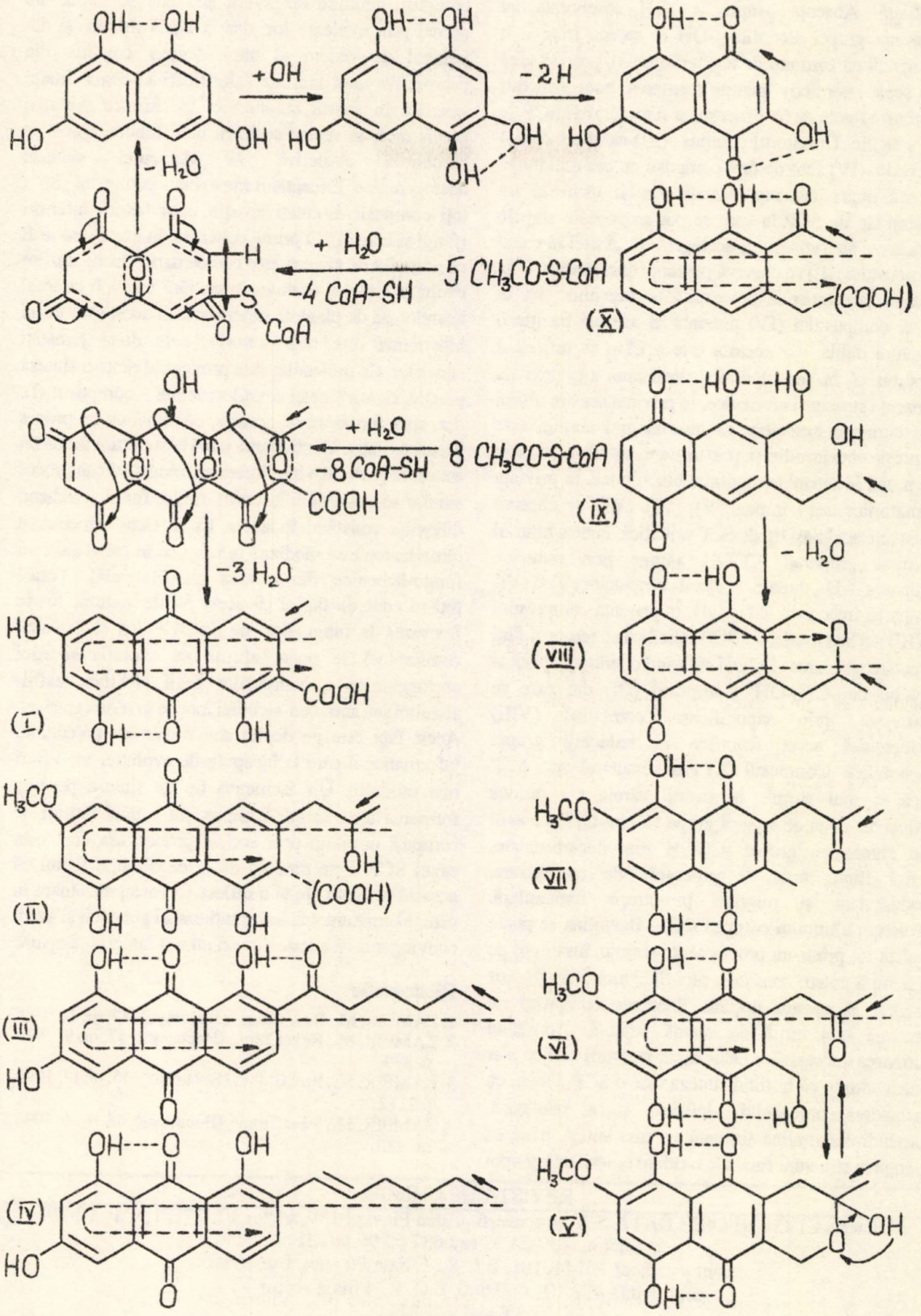

+OH
-2H
-H2O
+ H2O
-4 CoA-SH
5 CH3CO-S-CoA
(COOH)
(X)
+ H2O
-8 CoA-SH
8 CH3CO-S-CoA
-3 H2O
-H2O
(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)
(VII)
(VIII)
(IX)

Fig. 3

punctat). De asemenea, spre deosebire de cazul compusului (I), una din grupările -OH fenolice este metilată. Absența grupei -COOH coroborată cu prezența grupei alcoolilor -OH în catenă (fără a fi eliminată cu formare de legătură dublă), pare să aibă un sens interdictiv pentru formarea unei structuri lactonice (ciclu de 6). Procesul ar fi tot unul de SCP de tip salicilic. Următorul compus -(III)-ca și cel care îi succede -(IV) sunt de fapt compușii cu cea mai lungă catenă dintre cei reprezentați. Ambii urmează un același tip de SCP în care se pot recunoaște etapele succesive ale procesului acetogeninic. Astfel în cazul compusului (III) se observă prezența unei grupe CO în poziție caracteristică procesului acetogeninic, iar în cazul compusului (IV) prezintă în aceeași poziție o legătură dublă, dar aceasta este o $LD_R$ ca urmare a faptului că în sensul direct eliminarea s-ar lovi de prezența structurii aromatice. În privința acestor ultimi doi compuși apreciem că mecanismul comun este expresia unei înrudiri și, prin urmare, faptul are valoare de probă în sensul taxonomiei biochimice. În privința următorilor trei compuși (V), (VI), (VII) se observă existența aceluiași tip de SCP salicilică. Pentru ultimul compus gruparea -COOH ajunge prin reducere gruparea $-CH_3$, după ce în cazul compușilor (V) și (VI) gruparea trece prin $-CH_2$-OH. În privința compusului (VIII) același model de SCP salicilică se remarcă fără greutate, gruparea -COOH suferind o reducere până la nivelul de $-CH_2$-OH. Compusul (IX) din care se formează, prin saponificare, compusul (VIII) evidențiază acest fenomen al reducerii grupei carbonilice. Compusul (X) este rezultatul unei SCP încă și mai simple în cadrul căreia s-a produs reducerea celei de a patra grupe CO la -OH și a avut loc eliminarea grupei -COOH prin decarboxilare, restul fiind făcut de procesele de crotonizare, deshidratare și migrare prototropă trananulară. Structura ultimului compus (XI) - flaviolina se poate realiza tot printr-un proces acetogeninic, însă unul pe care nu îl putem considera nici SCP nici SCF, în sens propriu al acestor noțiuni, deoarece compusul nu prezintă nici urmă de catenă laterală. Admițând formarea succesivă a celor două structuri ciclice s-ar putea admite că în fond sinteza este o SCP. Odată cu încheierea procesului ciclizării și a enolizării, tetrahidroxinaftalina formată va mai suferi, până să ajungă la structura finală, o oxidare oxidrilantă și apoi una dehidrogenantă. Dincolo de aceste aspecte concrete ale felului în care decurge sinteza acestor compuși, anumite observații generale se impun nu numai prin evidența lor, dar în egală măsură și din punctul de vedere al unui demers cognitiv din perspectiva unei anumite valorificări a acestei situații sintetice în sensul taxonomiei biochimice sau mai precis încă, în sensul sesizării unui fenomen cert de biochimie evolutivă în domeniul sintezei acetogeninice. Exceptând musizina - compusul (X) -, toți compușii discutați aparțin unor taxoni inferiori (fungi și licheni). O primă concluzie în acest sens ar fi că acest fel de sinteză este caracteristică începuturilor evoluției sintezei acetogeninice, fără însă a fi cu totul abandonată de plantele superioare. În acest sens cazul hipericinei este deja notoriu, cele două jumătăți simetrice ale moleculei sale provenind dintr-o sinteză practic identică celei a endocrocinei - compusul (I), dar, spre deosebire de aceasta, continuă cu un proces decarboxilativ. Continuarea până la structura finală nu este altceva decât o biodimerizare oxidativă (un proces similar se observă și în cazul multor fungi și licheni, diferența constând în aceea că în cazul hipericinei dimerizarea este mediană în timp ce în cazul sintezei fungo-lichenice dimerizarea este laterală). Totuși ținând cont de faptul că acest fel de sinteză, foarte frecventă la fungi, este de tip SCP (ca și în cazul coniferelor) se poate afirma că evoluția sintezei acetogeninice a compușilor fenil alchilici, naftil-alchilici sau antracen-alchilici începe în mod centripet. Acest fapt este pe deplin concordant cu potențialul informațional care la începuturile evoluției are valori mai modeste. Un asemenea tip de sinteză permite formarea unui singur compus, nu a unei familii de compuși omologi prin același proces, așa cum este cazul SCF. Este dincolo de orice discuție faptul că această realitate are și o reflectare corespunzătoare în câmpul eminamente informațional al geneticii și avem convingerea că aceste dovezi nu vor întârzia să apară.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 10, 1996
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 9, 1996, p. 879
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim., (București), **45**, nr.12, 1994, p.1112
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 4, 1996, nr. 382



REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan
Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

# PROPLANT '96

În zilele de 22-24 octombrie 1996 a avut loc la Călimănești a cincea ediție a Simpozionului Internațional **PROPLANT '96** - manifestare științifică și expozițională de renume printre specialiști din domeniul protecției plantelor.

Această manifestare științifică, care are și scop comercial, a fost organizată de S.C. Oltchim S.A. Râmnicu Vâlcea împreună cu Ministerul Agriculturii și Alimentației București și cu Institutul de Cercetări pentru Protecția Plantelor București sub înaltul patronaj al Academiei de Științe Agricole și Silvice "Gheorghe Ionescu Sisești".

Au participat peste 800 de specialiști care își desfășoară activitatea în: Institutul de Cercetare pentru Protecția Plantelor, stațiunile de cercetare agricole, societățile agricole cu capital de stat și privat, inspectoratele județene de protecția plantelor, direcții agricole județene, Unisem, Semrom și altele. Au participat, de asemenea, profesori universitari precum și specialiști în proiectarea și realizarea mașinilor destinate efectuării lucrărilor agricole.

Tematica simpozionului s-a axat pe probleme referitoare la ultimele noutăți în domeniul protecției plantelor, tehnici și tehnologii de combatere a bolilor, dăunătorilor și buruienilor din diverse culturi și la evoluția protecției plantelor în viitor.

Lucrările simpozionului au fost deschise de inginer Constantin Roibu, director general la S.C. Oltchim S.A. Rm. Vâlcea care s-a referit la importanța acestei manifestări științifice devenită tradițională în contextul economiei actuale și a urat bun venit participanților.

Scurte alocuțiuni au mai rostit inginer Viorica Toncea - Ministru Secretar de Stat în Ministerul Agriculturii și Alimentației, București, Anton Mițaru, președintele Consiliului județean Vâlcea, I.P.S. Episcopul Gherasim - Vâlcea și Argeș, prof. dr. doc. Alexandru Viorel Vrânceanu, director general al Institutului de Cercetări pentru Cereale și Plante Tehnice Fundulea, prof. dr. doc. Horia Iliescu, director general la Institutul Național de Cercetare pentru Protecția Plantelor, inginer Virgil Băncilă director general "Chimcomplex Borzești", Tudor Neamțu primar Călimănești, dr. Mihai Berca, președintele Societății Române de Herbologie.

În continuare lucrările științifice, circa 120, au fost prezentate sub formă de conferințe și postere. Lucrările prezentate au avut un nivel științific ridicat și au stârnit discuții interesante.

Tematica conferințelor a fost variată și s-a referit la următoarele probleme:

- Efectul remanent al erbicidelor Icedin super, Oltisan extra, Glean, Sansac și Logran 75 WG asupra diferitelor plante postmergătoare grâului - N. Șarpe, C. Roibu, Fl. Ionescu, G. Păunescu, N. Ionescu, E. Negrilă, Floarea Bodescu, P. Gus, M. Mester, Ileana Bogdan, P. Gheorghe, Maria Iancu și colaboratorii.

- Prevenirea atacului viermilor sârmă în culturile de grâu și orz prin tratamentul semințelor cu insectofungicide - C. Popov, Al. Bărbulescu, Lucia Petcu, Elena Trotuș, Elena Bucurean.

- Noi produse fungicide utilizate în combaterea patogenilor transmisibili prin sămânță la cerealele de toamnă -N. Goga, V. Rotaru, Aurora Ștefan, Florica Vilau.

- Efecte ecotoxicologice ale unor erbicide nou introduse în apicultura României - L. Ghinea, Mariana Turcu, Gh. Ștefanic, Maria Iancu, V. Bârlea.

- Eficacitatea erbicidelor și a unor măsuri culturale asupra buruienilor din culturile de ceapă din arpagic, ceapă semănată direct, morcov și varză de toamnă - V. Miron, V. Rădoi, Virginia Teodorescu.

- Bolile foliare ale sfeclei de zahăr și combaterea lor - A. Pușcașu.

- Eficacitatea aplicării tratamentelor cu noi erbicide simple și combinate, în combaterea buruienilor anuale din cultura florii-soarelui - Alexandra Popescu, D. Pânzaru, Fl. Bădescu, N. Vilau, V. Bârlea, Cornelia Ciobanu, V. Slonovschi, Vasilica Dumitrache, Gabriela Stoica, P. Vasile.

- Cercetări privind absorbția, acumularea și degradarea reziduurilor de γ HCH în sol, plante de grâu, porumb și sfeclă de zahăr - Maria Stănculescu, Aurica Doroftei, Viorica Stănescu,

- Rezultatele cercetărilor cu diferite erbicide pentru combaterea buruienilor din cultura sfeclei de zahăr în condițiile Moldovei - V. Mihai, N. Șarpe, C. Roibu, M. Roscănescu, A. Tianu, A. Niță.

- Răspândirea în România în anul 1996 a focului bacterian al rozaceelor Erwinia amylovora și condițiile care au favorizat expansiunea acestei boli - V. Severin, Florica Constantinescu.

- Cercetări privind epidemiologia și combaterea agenților patogeni cu importanță economică pentru culturile de tomate din solarii - Iulia Ștefănescu, M. Costache, P. Varadie, C. Costache, Maria Cârje, T. Munteanu, N. Trandafir, A. Stoenescu.

Cu ocazia simpozionului a fost organizată și o expoziție de produse agrochimice și de utilaje agricole la care au participat firme din țară și din străinătate. Se menționează prezența firmelor de produse agrochimice:

- AECTRA - DU PONT,
- AGROVET S.A. - AGREVO,
- ALCEDO S.R.L.,
- BAYER,
- BRIMES Agro,
- CHIMCOMPLEX S.A. - Borzești,
- CIBA - GEIGY,
- CYANAMID,
- ECOCHEM,
- MAKHTESHIM AGAN,
- MITSUBISHI Corporation,
- MONSANTO Europe S.A.,
- OLTCHIM
- RHONE - POULENC,
- SANDOZ,
- SINTOR S.A. - SINTEZA S.A.,
- SUMITOMO Corporation,
- UNISEM,
- ZENECA International

și a firmelor de utilaje agricole:

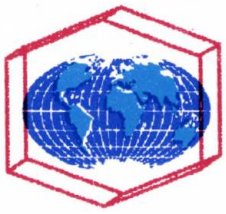
- AGROFARM - București,
- S.C. AZOMA S.A. - Arad,
- FORMA S.A. - Botoșani,
- MAGIC AGROJET S.A. - Aiud,
- ADER S.R.L. Vâlcea - Reprezentant al
  - S.C. MECANICA - Ceahlău;
  - S.C. MAT S.A. - Craiova;
  - S.C. AUTONOVA S.A. - Satu Mare;
  - S.C. COMPA S.A. - Sibiu;
  - S.C. HART S.A. - Miercurea Ciuc,
- MECANICA Codlea,
- MECANO STAR - Piatra Neamț,
- TINIMPEX - București,
- SEMBRAZ - Sibiu,
- VOGEL & NOOT - Arad.

În programul simpozionului au fost incluse de asemenea, conferințe de prezentare comercială a firmelor, vizitarea expoziției și întâlniri și discuții în cadrul standurilor.

În concluzie se poate afirma că simpozionul International "PROLANT '96" prin modul de organizare, prin nivelul ridicat al lucrărilor științifice prezentate a asigurat un climat favorabil pentru realizarea unui schimb de idei și în același timp de cunoaștere reciprocă a preocupărilor pe care le au specialiștii din acest domeniu, contribuind totodată la stabilirea de noi relații în vederea colaborării viitoare.

Nelia Mihăilă

MAGYAR MEZŐGAZDASÁGI MÚZEUM KÖNYVTÁR 1883



**OLTCHIM**

**RAMNICU - VALCEA**

*THE BEST IN CHEMICALS*

**Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5**
**Fax: 40-50/735030; 40-50/730877**
**Telex: 48271; 48272**

**UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU**

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

***Produce:***

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutrețuri combinate și furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume și fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

# DIN PĂRŢI ÎNTREGUL

JASCO®

## LC 900 Sisteme HPLC Modulare

- *Aparate cu programare individuală, adaptabile şi sistemelor altor producători*
- *Sisteme de livrare a solventului izocratice, cu gradient de mică-mare presiune, şi în variantă biocompatibilă (PEEK)*
- *Control al ventilelor şi a altor accesorii*
- *Gamă largă de detectori*
- *Sisteme sensibile şi stabile optic înregistrare rapidă a spectrului*
- *Module potrivite şi pentru micro HPLC, SFE/SFC*
- *Software sub Windows*
- *Spaţiu minim, operare uşoară*
- *Certificare ISO 9001*
- *Preţuri convenabile*

**Pompe analitice (1 µl–10 ml/min) şi semipreparative (1 µl–20 ml/min, 1 µl–50 ml/min)**

**Autosamplere 50, 100 probe, diluare, derivatizare**

**Detectori UV/VIS, şir de diode, fluorescenţă, indice de refracţie, electrochimic, chiral**

**Sisteme de ventile, degazoare, termostate de coloane**

ISO 9001 CERTIFIED

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS KÖZPONTI

***Producător:***
**Jasco International Ltd.**
Sennin-eho 2-home,
Hachioji Tokyo, 193 Japan

***Reprezentant:***
**ABL&E Instruments and Accessories**
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475